



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Jakub Kušnír

**Mechanické a termofyzikálne vlastnosti keramických
materiálov na báze illitu**

Katedra fyziky materiálů

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Michal Knapek, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: FAF

Praha 2018

Chcem poďakovať hlavne vedúcemu práce RNDr. Michalovi Knapekovi, Ph.D. a konzultantom doc. Ing. Patrikovi Dobroňovi Ph.D., Mgr. Štefanovi Csákimu a RNDr. Darii Drozdenko, Ph.D. Taktiež ďakujem členom Katedry fyziky materiálov z Matematicko-fyzikální fakulty Univerzity Karlovy a členom Katedry fyziky z Fakulty prírodných vied Univerzity Konštantína Filozofa v Nitre, ktorí mi pomáhali a radili s prípravou vzoriek, experimentami, napísaním a dokončením tejto práce.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

V dne.....

podpis

Title: Mechanical and thermophysical properties of illite-based ceramic materials.

Author: Jakub Kušnír

Department: Department of Physics of Materials

Supervisor: RNDr. Michal Knappek, Ph.D, Department of Physics of Materials

Abstract: This work examines high purity illite-based ceramic material (illite) with varying porosity, illite with fly-ash addition and textured illite- and kaolin-based ceramics. Investigated illitic clay originated from the Tokaj region in Hungary and contained 84 wt.% of illite. Kaolinitic clay (Sedlecký Kaolin Inc.) contained 88-94 wt.% of kaolinite. Samples were prepared using different heating regimes based on the type of material, with maximum firing temperature of 1100 °C. The porosity was controlled by adding charcoal powder to the green body before firing. Fly-ash waste from the combustion of powdered oil shale from Estonia was used as another additive. The microstructure of samples was analyzed by scanning electron microscopy. Mechanical properties were studied by compression tests with concurrent application of advanced investigation methods: Acoustic emission (AE) and Digital image correlation. By means of thermal analyses and AE we also investigated the frost resistance of samples with porosity created by charcoal combustion.

Keywords: illite; kaolinite; ceramics; thermophysical properties; mechanical properties; textured ceramics; porous ceramics

Názov práce: Mechanické a termofyzikálne vlastnosti keramických materiálov na báze illitu

Autor: Jakub Kušnir

Katedra / Ústav: Katedra fyziky materiálov

Vedúci bakalárskej práce: RNDr. Michal Knapek, Ph.D, Katedra fyziky materiálov

Abstrakt: Táto práca skúma vysoko čistý illitový keramický materiál (illit) s rôznou pórovitosťou, illit s prísedami popolčeka a textúrované vzorky illitu a kaolínu. Illitová hlinka pochádzala z oblasti Tokaj v Maďarsku, s obsahom 84 hm.% illitu a kaolinitová hlinka (Sedlecký Kaolin, a.s.) obsahovala 88-94 hm.% kaolinitu. Vzorky boli vypálené pri rôznych teplotných režimoch, ktoré záviseli na type materiálu, na teplote 1100 °C. Pórovitosť bola vytvorená pomocou uhoľného prachu pridaného do hlinkeného cesta pred výpalom. Ďalšou použitou prísedou bol odpadový popolček z práškového spaľovania ropnej bridlice z Estónska. Mikroštruktúra vzoriek bola skúmaná pomocou skenovacej elektrónovej mikroskopie. Mechanické vlastnosti vzoriek boli skúmané v tlakových testoch spolu s modernými doplnkovými metódami: akustická emisia (AE) a digitálna korelácia obrazu. Sledovali sme vývoj mechanických vlastností v závislosti od pórovitosti, zloženia a textúry. Pri vzorkách s pórovitosťou vytvorenou pomocou uhoľného prachu sa tiež pomocou termických analýz a AE skúmala odolnosť voči zamŕzaniu vody v póroch.

Kľúčové slová: illit; kaolinit; keramika; termofyzikálne vlastnosti; mechanické vlastnosti; textúrované keramiky; pórovité keramiky.

Obsah

Úvod.....	1
1 Kaolinit a illit	3
1.1 Kaolín	3
1.1.1 Zmeny štruktúry kaolinitu pri zmene teploty	3
1.1.2 Mechanické vlastnosti kaolínu	4
1.1.3 Textúra kaolinitu	5
1.1.4 Pórovitosť kaolínu.....	6
1.2 Illit	8
1.2.1 Vznik illitu	9
1.2.2 Zmeny štruktúry illitu pri zmene teploty	9
1.2.3 Mechanické vlastnosti illitu	10
1.2.4 Textúra illitu.....	11
1.2.5 Pórovitosť illitu	11
2 Experimentálne metódy a materiály.....	12
2.1 Materiály	12
2.2 Skenovacia elektrónová mikroskopia.....	13
2.3 Tlakové skúšky	13
2.4 Akustická emisia	14
2.5 Digitálna korelácia obrazu.....	15
2.6 Zmrazovacie cykly	15
3 Experimentálne výsledky	16
3.1 Deformačné testy s AE na pórovitých illitových vzorkách.....	16
3.2 Deformačné testy s AE na textúrovaných illitových a kaolinitových vzorkách.	23
3.3 Deformačné testy s AE na vzorkách illitu s popolčekom.....	28
3.4 Zmrazovacie-rozmrazovacie cykly	31
4 Diskusia.....	34
5 Záver	36
6 Bibliografia	39

Úvod

Prvé materiály, ktoré sa človek historicky naučil spracovávať, boli drevo, kamene, kosti a kože zvierat. Po opustení nomádskeho spôsobu života sa objavovali prvé permanentné stavby z kameňa a dreva. V tomto období sa objavuje keramika ako prvý umelo vytvorený materiál, v podobe vysušenej hlíny na slnku alebo ohni. Tento nový materiál sa používal na zhotovenie nádob na uchovanie potravy alebo tehál na stavby. Pod pojmom keramika je zahrnutá široká paleta produktov, v súčasnosti sa označenie delí na moderné a tradičné keramiky. V moderných keramikách sú začlenené napr. supravodivé, piezo a magnetické keramiky. V tradičných keramikách sú začlenené porcelány, tehly, dlaždice, teda veci bežnej potreby. My sa v našej práci budeme venovať tradičným keramikám a ich fyzikálnym vlastnostiam.

Tradičná keramika sa vyrába z ílovitých zemín bohatých na illitové, kaolinitové a montmorillonitové zložky. Keramika je anorganický materiál s heterogénnou polykryštalickou štruktúrou tvorenou rôznymi látkami s určitým usporiadaním a pórovitosťou, sklenou fázou a pórmí. Pripravuje sa spekaním za vysokých teplôt. Vlastnosti keramik určuje veľa parametrov ako napríklad percentuálny pomer hlavných ílových zložiek, teplota výpalu a pridané prímеси [1; 2; 3].

V tejto práci sa budeme venovať illitovým tradičným keramikám a sčasti aj porovnaniu vlastností s kaolinitovými keramikami. Pre hlbšie pochopenie vlastností finálnych produktov je dôležité skúmať vlastnosti jednotlivých zložiek materiálu individuálne, v čo najčistejšej forme. To vedie k pochopeniu aké vlastnosti prepožičiavajú jednotlivé zložky výslednému produktu a tiež k pochopeniu následnej vzájomnej interakcie jednotlivých zložiek pri výrobe daného produktu. Experimenty sú motivované náleziskom takmer čistého illitu pri meste Füzérradvány v oblasti Tokaj v Maďarsku. Čistota illitu z danej oblasti dosahuje až 80 hm.%. Illit je vysoko stabilný a bežne sa vyskytuje v ílovitých pôdach, no iba v malých percentuálnych zastúpeniach [4]. Naopak, náleziská vysoko čistého kaolinitu sú viac časté. Napriek unikátnosti illitu z tejto oblasti nebolo na tomto materiáli prevedených veľa výskumných prác. Produkty z illitu, ako dlaždice, nádoby a tehly [1; 5], sú preferované pred kaolinitovými, kvôli ich lepším plastickým vlastnostiam. Následné prímеси ako CaCO_3 [2], uhlie a popolček [3] ovplyvňujú pórovitosť a chemické procesy po vypaľovaní finálneho produktu. Výrobné procesy majú taktiež vplyv na výsledné vlastnosti [6]. Mechanizmy týchto

procesov nie sú oproti kaolinitu v prípade illitu podrobne preskúmané napriek tomu, že illit by mohol byť vďaka jeho vlastnostiam v niektorých aplikáciách preferovaný pred kaolinitom. Napriek tomu sa dá očakávať, že zákonitosti pozorované pri kaolíne budú do istej miery platné aj v prípade illitu. V tejto práci poskytneme experimentálne výsledky za použitia moderných experimentálnych metód, ktoré okrem samotných dát poskytnú aj určitý návod, ako možno dané vlastnosti v súčasnosti skúmať.

Hlavnými cieľmi tejto práce bude:

- aplikovať moderné doplnkové experimentálne techniky vhodné ku skúmaniu deformačných procesov počas štandardných deformačných testov,
- za použitia daných metód skúmať a porovnávať mechanické vlastnosti vzoriek čistého illitu, čistého illitu s rôznou pórovitosťou, illitu s prímiesami popolčeka a textúrovaného illitu a kaolínu,
- pomocou termických analýz a akustickej emisie skúmať odolnosť illitu s rôznou pórovitosťou voči cyklom zamrznutia a rozmrazovania.

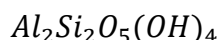
V prvej kapitole sa budeme venovať popisu illitu a kaolinitu ako hlavných zložiek nami testovaných vzoriek v závislosti od ich chemického zloženia po mechanické vlastnosti, zmeny štruktúry, pórovitosť a textúru. Druhá kapitola bude zameraná na popis použitých experimentálnych metód a výroby vzoriek. Medzi hlavné metódy využité v práci patria: skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM), akustická emisia (AE), digitálna korelácia obrazu (DIC), termodilatometria (TD) a diferenčná kompenzačná kalorimetria (DSC). V tretej kapitole budú prezentované výsledky. Diskusia našej práce a návrhy pre ďalší výskum v tejto oblasti bude obsahom štvrtej kapitoly. V piatej kapitole zhrnieme závery nášho výskumu.

1 Kaolinit a illit

Minerály kaolinit a illit sú dve najpoužívanéjšie zložky pri výrobe tradičnej keramiky. Keramické materiály s majoritným podielom kaolinitu (tzv. kaolíny) sú preskúmané výrazne podrobnejšie v porovnaní s materiálmi s majoritným podielom illitu.

1.1 Kaolín

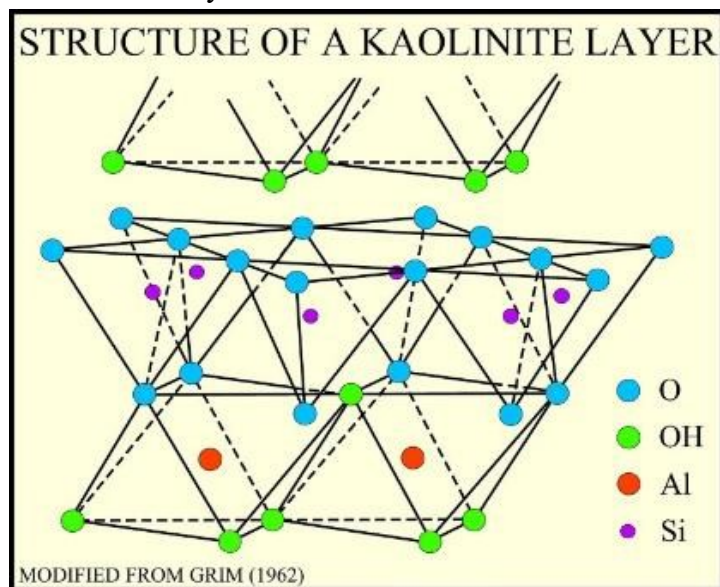
Názov kaolín pochádza z čínskeho *Kau-ling* (Biely kopec). Hlavnou zložkou až 80% je ílový minerál kaolinit chemicky vyjadrený ako [7]:



alebo vo forme oxidov:



Kaolinit je vrstvený kremičitan s tetraedrálňymi vrstvami SiO_4 a oktaedrálňymi vrstvami AlO_6 . Medzi vrstvami sa nachádzajú atómy kyslíka (Obr. 1). Kaolinit kryštalizuje v triklinickej sústave v priestorovej grupe P1. Tvorí ploché doskové pseudohexagonálne kryštály, i keď pomocou SEM boli pozorované aj vláknové a sférické kryštály [7]. Kaolinit má v čistej forme bielu farbu v surovom aj vypálenom stave. S prímiesami oxidu železa nadobúda ružovú až červenú farbu. V prírode vzniká zvetrávaním živcov bohatých na hliník.



Obr. 1. Štruktúra kaolinitu [8].

1.1.1 Zmeny štruktúry kaolinitu pri zmene teploty

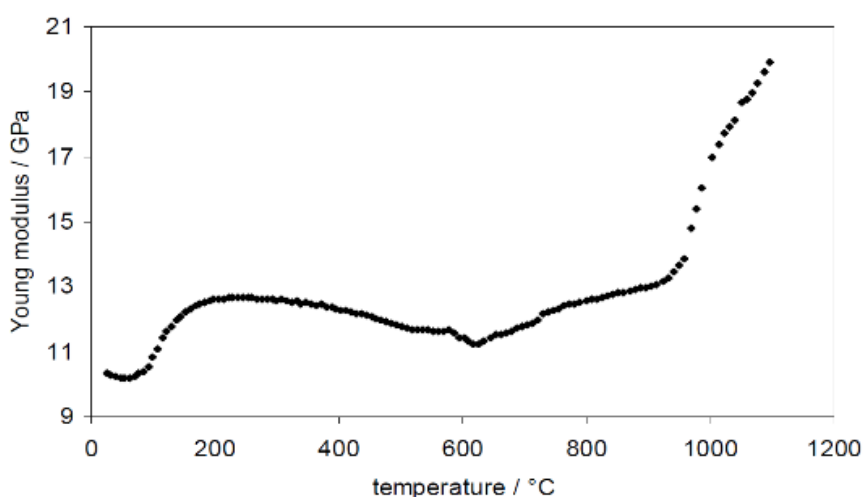
Autori práce [9] skúmali zmeny v kaolíne a illite pomocou röntgenovej difrakcie (XRD) počas vypaľovania na teplotu 1250°C. Výsledky práce poukazujú na

formovanie podobných stabilných fáz, ale inými reakčnými cestami. Vo všeobecnosti výpal spočíva v sérii procesov. Medzi hlavné procesy v kaolinite patria vyparovanie vody (do 200°C), vyhorenie organických zložiek (250-400°C), dehydroxylácia (500-700°C), modifikačná premena kremeňa (573°C), tvorba spinelu z rozpadajúceho sa metakaolinitu (800-900°C), tvorba sklenej fázy (900-1000°C) zloženej hlavne zo sieťotvorných oxidov SiO₂ a Al₂O₃, tvorba anortitu a mullitu (1100-1300°C).

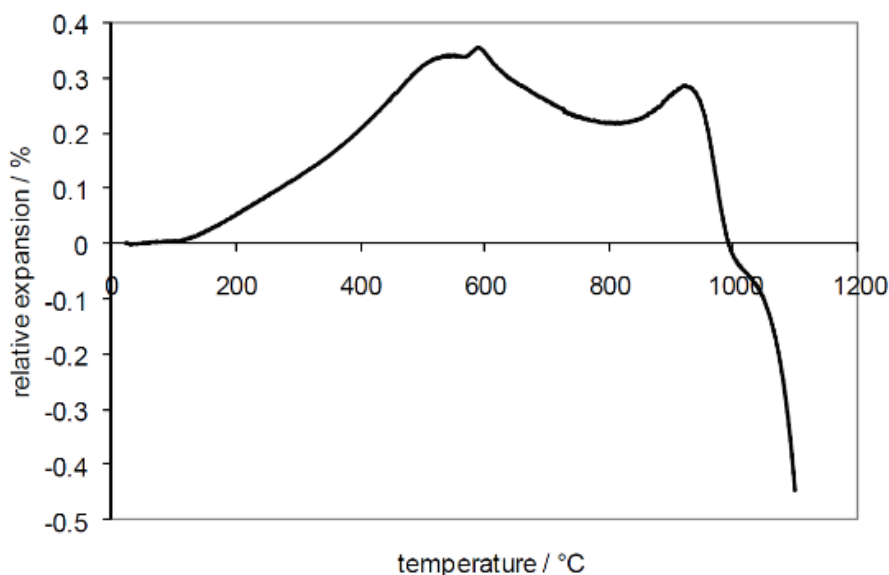
1.1.2 Mechanické vlastnosti kaolínu

Mechanickými vlastnosťami kaolínu sa zaoberali práce [10; 11]. V práci [11] autori overovali závislosť medzi mechanickou pevnosťou (MP) a Youngovým modulom pružnosti (YM). Zistili že tento vzťah neplatí pri nevypálených vzorkách, ktoré boli zložené z 50 hm.% kaolínu a hlíny, 25 hm.% kremeňa a 25 hm.% živca. Vzorky po vysušení na vzduchu obsahovali približne 1 hm.% fyzicky viazanej vody. Následne prebiehal ohrev rýchlosťou 5°C/min do teploty 1250°C. Vo vypálených vzorkách sa závislosť medzi YM a MP v teplotnom intervale 20-1000°C ukázala ako lineárna.

V práci [10] skúmali vzorky s rovnakým zložením ako v práci [11] a počas vypaľovania merali MP, YM, AE a TD. YM bolo merané pomocou modulated force thermomechanical analysis (mf-TMA). Metóda mf-TMA je vhodná pre meranie závislosti YM keramických materiálov od teploty. MP bola určovaná pomocou metódy trojbodového ohybu.



Obr. 2. YM v závislosti od teploty počas výpalu kaolíkových vzoriek [10].



Obr. 3. Relatívne predĺženie v závislosti od teploty počas výpalu kaolínových vzoriek [10].

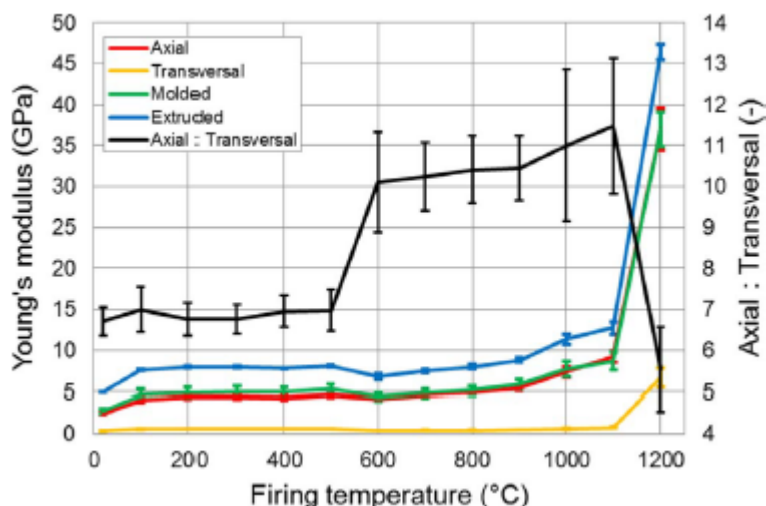
Z grafu na Obr. 2 vyplýva počiatočný nárast YM (odparovanie vody) a následný pokles od teploty 200 °C. Od teploty 200 °C po ~450 °C vzorka tiež expandovala (Obr. 3). Pri teplote ~580°C dochádza k výkyvu hodnôt YM i relatívneho predĺženia, čo je spôsobené $\alpha \rightarrow \beta$ transformáciou kremeňa. Pokles YM prebiehal do teploty ~650 °C a následne do teploty ~950 °C prebiehal pomalý nárast. Tu podľa autorov [10] na YM pôsobí viac faktorov, napr. tvorba defektov v kryštáloch kaolinitu (pokles YM), dehydroxylácia (pokles YM), spekanie v pevnej fáze (zvýšenie YM, zmršťovanie vzorky). Pri teplote ~950 °C, ako sme spomenuli v časti 1.1.1, sa metakaolinit rozpadá na spinel, čo ďalej prispieva k zvýšeniu YM a zmršťovaniu.

1.1.3 Textúra kaolinitu

Ako sme spomenuli v časti 1.1, kaolinit tvoria vysoko orientované pseudohexagonálne doskovité kryštály. Materiál má kvôli preferenčnej orientácii kryštálov anizotropné vlastnosti. Toto skúmali autori práce [6], kde testovali vzorky kaolínu aj illitu. Kaolín pochádzal z Sedlecký Kaolin, a.s. a mal veľmi vysoký obsah kaolinitu 88-94 hm.%. Pri vypaľovaní do teploty 1200°C skúmali YM pretláčaných vzoriek s horizontálnym a vertikálnym usporiadaním kryštálov a tiež manuálne vyrobených vzoriek.

Ručne vyrobené vzorky boli použité na overenie vplyvu textúry. V nich sa predpokladá náhodné rozdelenie orientácie kryštálov. Počas pretláčania sa výrazne

orientujú kryštály blízko povrchu vzorky. Vzorky s horizontálnou a vertikálnou orientáciou kryštálov boli vyrobené tak, že hlinené cesto na podložke sa trelo kusom kovu v jednom smere. To spôsobí natočenie kryštálov do rovnobežného smeru s podložkou. Proces sa opakoval pokiaľ sa nedosiahla hrúbka 1-1,5 mm, čím sa vytvorila potrebná orientácia kryštálov. Následne sa viac tenkých vrstiev spojilo dokopy a zo vzniknutého telesa boli vyrezané vzorky so želanou orientáciou.

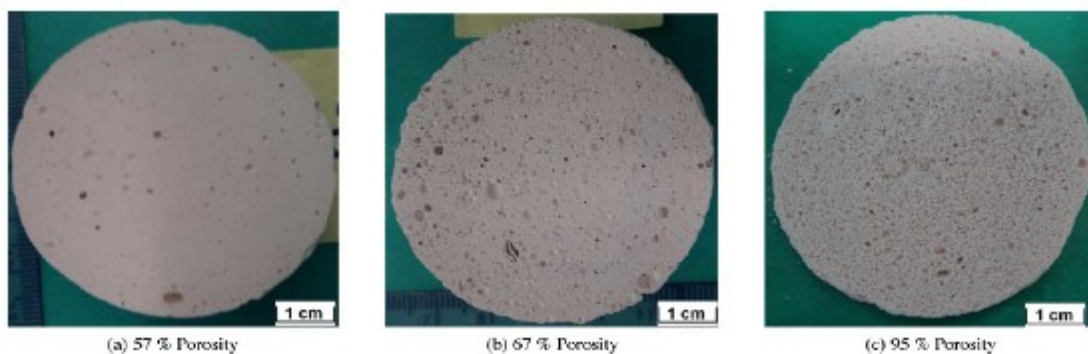


Obr. 4. Závislosť YM kaolínových vzoriek od teploty výpalu [6].

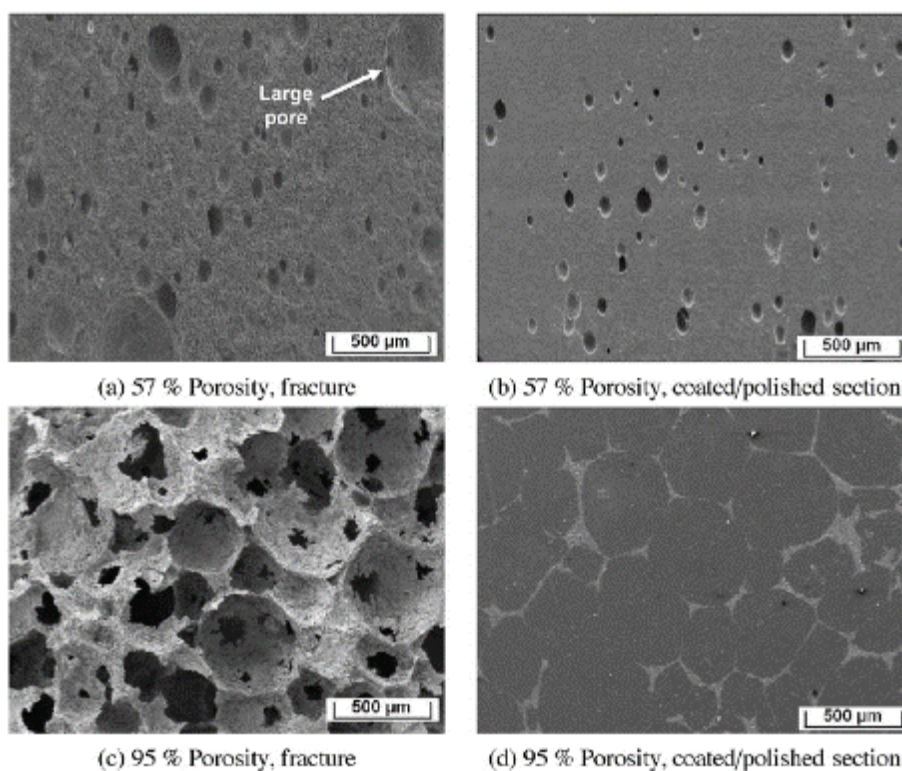
V grafe na Obr. 4 vidíme závislosť YM od teploty výpalu pre ručne vyrobené vzorky (zelená), pretláčané vzorky (modrá), vzorky s horizontálnym (žltá) a vertikálnym usporiadaným kryštálov (červená) a pomer vertikálneho a horizontálneho usporiadania (čierna). Z čiernej krivky a z rozdielov medzi ostatnými krivkami je možné jasne pozorovať, že vzorky vykazujú značne anizotropné vlastnosti a ich natočenie ovplyvňuje mechanické vlastnosti výsledného produktu.

1.1.4 Pórovitosť kaolínu

V práci [12] autori skúmali kaolínové pórovité peny s 79 hm.% kaolinitu, vyrobené pomocou metódy priameho penenia použitím metylcelulózy. Merali ich tepelnú vodivosť, YM a MP. Výsledné vzorky po vypálení na teplotu 1100 °C dosahovali pórovitosť od 57% po 95%. Vzniknuté póry boli distribuované pomerne homogénne v celej vzorke (Obr. 5). S vyššou pórovitosťou vznikajú zhluky pórov, inými slovami, póry sú viac prepojené a zväčšuje sa ich priemer (Obr. 6).

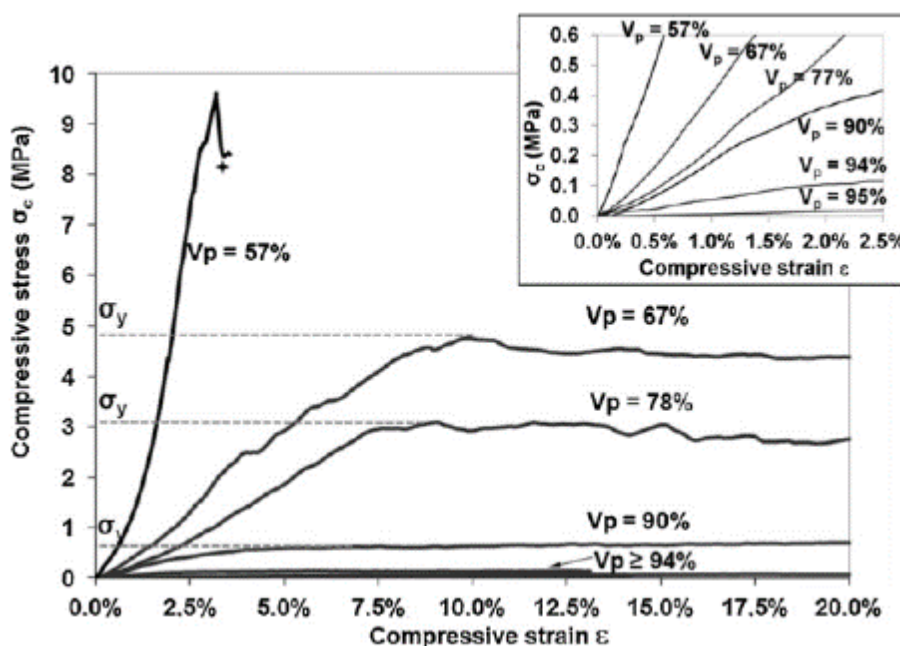


Obr. 5. Makroskopická štruktúra pórovitých kaolínových vzoriek [12].



Obr. 6 SEM pórovitých vzoriek (a, c) v zlome a (b, d) vyleštený povrch [12].

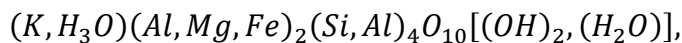
Ako je vidieť na Obr. 7 s väčšou pórovitosťou klesá pevnosť a materiál postupne prechádza od krehkého lomu k postupnému poškodzovaniu počas záťaže. Kvázi-lineárna (elastická) časť deformačných kriviek (vsadený graf) sa využila k výpočtu YM a ukázalo sa, že YM klesá so zvyšujúcou sa pórovitosťou.



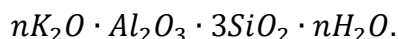
Obr. 7. Závislosť tlakového napätia od deformácie kaolíkových vzoriek s rôznou pórovitosťou [12].

1.2 Illit

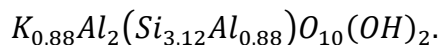
Minerál illit je tvorený tetraedrálňymi (t) vrstvami SiO_4 a oktaedrálňymi (o) vrstvami AlO_6 v usporiadaní t-o-t, ktoré sa opakuje. Chemicky je illit vyjadrený ako:



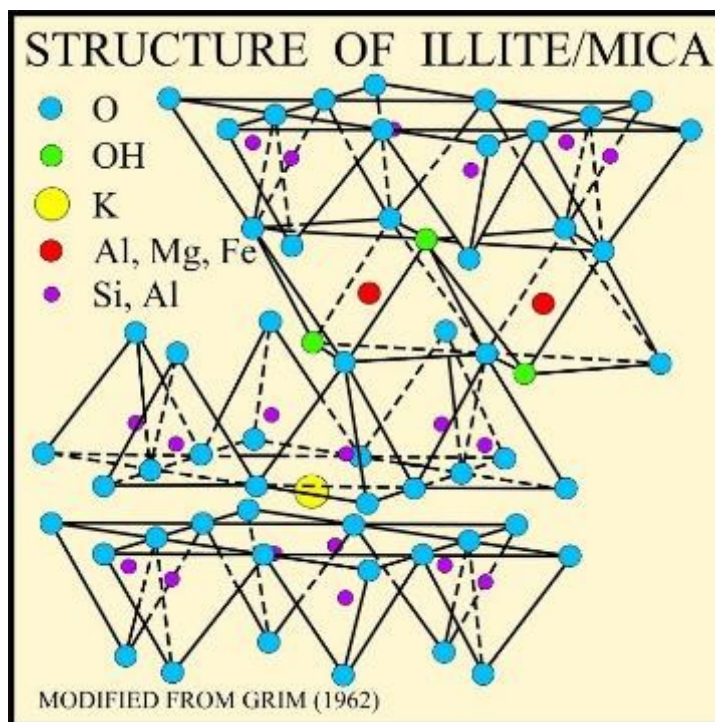
alebo vo forme oxidov:



Približný chemický vzorec určili v práci [13]:



Illit kryštalizuje v monoklinickej sústave v priestorovej grupe C2/c [14]. Prvýkrát bol pomenovaný v práci [15] po štáte Illinois v USA, kde tento materiál objavili a pomenovávali tak aj sľude podobné minerály často prítomné v ílových sedimentoch. Podrobnejšiu definíciu vytvorili autori práce [16], kde o illite píše ako o neexpandujúcom sľudovom dioktaedrickom materiáli na báze Al a K vyskytujúcom sa v íloch.



Obr. 8. Štruktúra illitu [17].

Existuje viacero polytypov illitu, kde rozdielom je odlišné usporiadanie identických 2D vrstiev. Špecifické prípady polymorfizmu v prípade illitu sú tzv. 1M, 2M₁, 2M₂, 3T a úplne neusporiadaný 3M_d. Podobné rozdelenie existuje i v prípade sľudy a muskovitu, v porovnaní s ktorým má illit takmer totožné chemické zloženie až na to, že illit obsahuje viac Si, Mg, Fe a H₂O a menej medzivrstvového K. V tradičnej keramike sa často vyskytujú polytypy illitu 1M a 2M₁, ktoré sa využívajú napr. ako tehliarske suroviny, vďaka lepším plastickým vlastnostiam v porovnaní s kaolínom [5].

1.2.1 Vznik illitu

Pre vznik illitu je potrebný nadbytok kremičitanov, hlinitanov a draslíku za prítomnosti vysokého pH. Významným zdrojom illitu sú živec, muskovit, motmorillonit a smektit počas alternácie a zvetrávania za nízkych teplôt [18]. Taktiež boli vykonané úspešné pokusy o syntetizovanie illitu z kaolinitu [19].

1.2.2 Zmeny štruktúry illitu pri zmene teploty

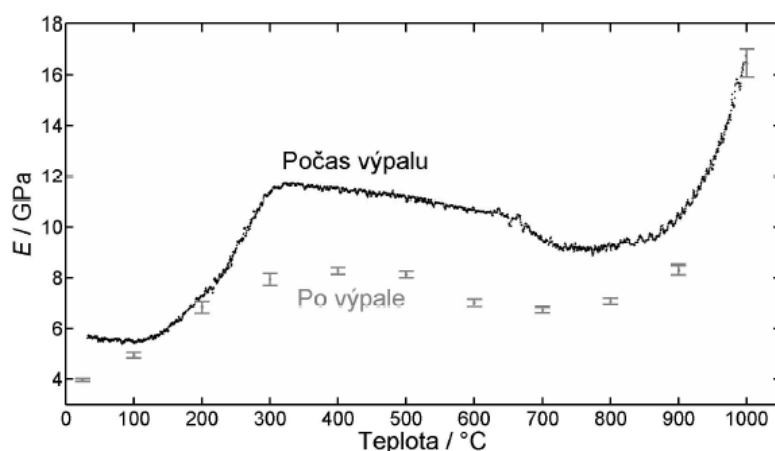
Počas spracovania illitu pomocou vypaľovania za zvýšených teplôt dochádza k štruktúrnym zmenám, ktoré priamo vplyvajú na vlastnosti produktov.

Podľa záverov práce [20] prebieha dehydroxylácia v illite pri teplotách 475-600 °C a zvyšné OH skupiny miznú pri teplote 850 °C. Pri teplotách vyšších ako 1000 °C

sa môže vytvoriť malé množstvo korundu, oxidu železa, kordieritu a forsteritu. Hlavné pozorované fázy formujúce sa z illitu sú spinel (1100-1400 °C) a mullit (1150-1400 °C). Práca [9] tieto procesy skúmala detailnejšie. Tvorba mullitu začala už pri 1000 °C z illito/sericitového anhydridu, ktorý bol detegovaný ešte pri teplote 950 °C. Nižšiu teplotu tvorby mullitu v illite oproti kaolinitu prikladajú ako dôsledok prítomnosti iónov sodíka a iných kovov alkalických zemín prítomných v illite.

1.2.3 Mechanické vlastnosti illitu

Mechanické vlastnosti illitu boli skúmané v prácach [1; 21]. V práci [21] bol skúmaný YM pri ohreve a následnom ochladzovaní vzorky.



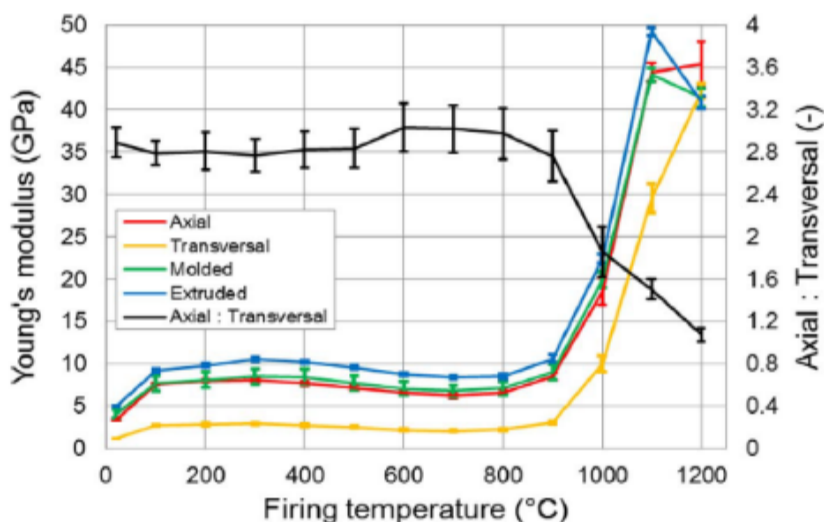
Obr. 9. YM illitu počas výpalu a ochladzovania [21].

Závislosť YM od teploty vyzerá veľmi podobne ako pri kaolíne. Prudký nárast YM pri odstraňovaní vody z objemu vzorky prebieha do 300 °C. Ďalší nárast pozorujeme pri teplote nad 900 °C, a to kvôli tvorbe spinelu a mullitu. Pokles pred tvorbou mullitu a spinelu je spôsobením oslabovaním pôvodných väzieb so zvyšovaním teploty.

V práci [1] boli testované vzorky illitu z oblasti Füzérradvány, Maďarsko, odkiaľ pochádzajú aj naše vzorky. V práci pozorovali, že zvýšené množstvo illitu vo vzorkách napomáha redukovať nasiakavosť vodou a napomáha tiež tvorbe sklenej fázy. To vedie k zníženiu podielu mullitu, kristalobalitu a kremeňa vo vypálenom produkte. Autori tiež uviedli, že illit vykazuje vyššiu plasticitu a nižší bod topenia v porovnaní s kaolínom.

1.2.4 Textúra illitu

Ako sme spomenuli pri kaolíne, podobne aj illit tvorí doskové kryštály. Tie majú tiež tendenciu stáčať svoju normálu kolmo k smeru pôsobiacej sily. Z výsledkov práce [6] ale vyplýva, že illit nie je príliš náchylný na tvorbu textúry, resp. textúra tak výrazne neovplyvňuje výsledné mechanické vlastnosti.



Obr. 10. Závislosť YM illitových vzoriek od teploty výpalu [6].

Na Obr. 10 vidíme, že ručne vyrobené (zelená) a vertikálne vzorky (červená) mali veľmi podobný priebeh vývoja YM počas výpalu, zatiaľ čo pretláčané vzorky vykazovali trochu vyššie hodnoty YM. Nižšia hodnota pre horizontálne usporiadanie je podobná ako pri kaolíne. Na konci závislosti vidíme, že pomer vertikálneho k horizontálnemu usporiadaniu je blízky 1. Autori taktiež upozornili na to, že illitický materiál nebol tak čistý ako kaolinitový, keďže obsahoval 84% illitu a až 12% kremeňa. Autori uvažujú, či dané množstvo kremeňa neovplyvnilo natáčanie kryštálov vo vzorkách počas prípravy.

1.2.5 Pórovitosť illitu

O pórovitosti illitu a jej vplyve na mechanické vlastnosti nie sú podľa našich vedomostí dostupné žiadne štúdie.

Mechanické vlastnosti keramik sú jedným z najdôležitejších faktorov pre praktické využitie týchto materiálov. Absencia popisu mechanických vlastností v literatúre, v závislosti od zloženia a pórovitosti illitových keramik, je zároveň hlavnou motiváciou tejto práce.

2 Experimentálne metódy a materiály

2.1 Materiály

Použitý illitový materiál pochádzal z mesta Füzérradvány v Maďarsku a obsahoval 84 hm.% illitu, 12 hm.% kremeňa a 4 hm.% ortoklasu (ďalej budeme tento materiál označovať ako „illit“). Kaolín pochádzal z firmy Sedlecký Kaolin, a.s. a obsahoval 88-94 hm.% kaolinitu, 1-3 hm.% kremeňa a 5-9 hm.% illitu/montmorillonitu.

Keramické vzorky illitu s uhoľným prachom boli pripravené pomocou metódy „slip casting“. Illit aj uhoľný prach boli mleté a preosievané, aby sa dosiahla veľkosť častíc $<100\text{ }\mu\text{m}$. Do hlineného cesta bolo pridaných 5, 10, 20 alebo 30 hm.% uhoľného prachu (Obr. 11) a destilovaná voda tak, aby výsledná zmes obsahovala 56 hm.% vody. Táto zmes bola postupne nanášaná do sadrovej formy, následne sa nechala vyschnúť na vzduchu. Po jej vyschnutí boli vzorky upravené do približných rozmerov pomocou tenkého napnutého drôtu. Následne boli vzorky vypálené s ohrevom $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ na teplotu $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ s výdržou 120 min pre vypálenie uhlia v objeme vzorky. Následne výpal pokračoval s rovnakou rýchlosťou ohrevu na teplotu $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ s výdržou 5 min a následným chladením rýchlosťou $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$. Tento režim zabezpečil, že uhlie vyhorelo ešte pred dosiahnutím teploty skelného prechodu, keďže viskózna sklovina by zamedzila prísun kyslíka. Po výpale boli vzorky vypílené a mechanicky zleštené do finálneho tvaru. Rovnakým postupom bol pripravený illit bez umelej pórovitosti (teda bez uhlia) pre porovnanie mechanických vlastností, AE a DIC s pórovitými vzorkami.

Keramické cesto s popolčekom bolo pripravené zmiešaním illitu, popolčeku a grogu. Odpadový popolček pochádzal z práškoveho spaľovania ropnej bridlice z Estónska. Grog je illit vypálený na teplotu $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ohrevom $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, s výdržou 60 min a chladením $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$. Následne bol zomletý na jemný prášok. Popolček bol hydratovaný destilovanou vodou, aby prebehla reakcia z CaO na Ca(OH)_2 . Následne bol zomletý a preosiaty, aby sa dosiahla veľkosť častíc pod $200\text{ }\mu\text{m}$. Zložky boli za sucha zmiešané s následným pridaním 38 hm.% vody v prípade vzoriek označených ako IC2 (60 hm.% illit, 20 hm.% popolček, 20 hm.% grog) a 39 hm.% vody v prípade vzoriek IC4 (60 hm.% illit, 40 hm.% popolček). Pripravené vzorky boli vysušené na vzduchu a vypálené s rýchlosťou ohrevu $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ na teplotu $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ s výdržou 10 min a ochladzované rýchlosťou $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$.

Textúrované vzorky boli pripravené postupom opísaným v časti 1.1.3 a 1.2.4 a v práci [6], teda zmesi illit+voda a kaolín+voda sa trelí v jednom smere na podložku, čo spôsobilo natočenie kryštálov do rovnobežného smeru s podložkou. Proces sa opakoval pokiaľ sa nedosiahla hrúbka asi 1 mm a následne sa viac tenkých vrstiev uložilo na seba a spojilo. Vypaľovanie vzoriek prebehlo rýchlosťou 5 °C/min na teplotu 1100 °C s výdržou 10 min a chladením 10 °C/min.

Proces nasiaknutia vodou pre cyklické zmrazovacie testy na vzorkách illitu s rôznou pórovitosťou bol prevedený varením vzoriek v destilovanej vode po dobu 1 h a následným ochladením na izbovú teplotu so vzorkami stále ponorenými v destilovanej vode. Cyklické zmrazovacie testy boli skúmané pomocou TD, DSC a AE experimentov a nasledovali totožný teplotný program: chladenie do -22°C rýchlosťou 2°C/min, výdrž 50 min, ohrev na 20°C rýchlosťou 3°C/min, výdrž 30 min.

2.2 Skenovacia elektrónová mikroskopia

Vzorky na SEM boli pripravované pomocou mechanického leštenia za použitia brúsnych papierov s posledným krokom za použitia papiera s veľkosťou zŕn 5 μm (papier „4000“). Na leštenie povrchu neboli použité leštiace prostriedky typu pást a emulzií. Tieto prostriedky pri leštení vchádzali do pórov a zabraňovali tak následným pozorovaniam štruktúry vzoriek. Vzorky boli leštené za prítomnosti vody. Následne boli voľne sušené v laboratórnom prostredí po dobu niekoľkých dní.

Použitý SEM bol FEI Quanta 200F v móde Low vacuum pre nevodivé vzorky. Pozorovali sme pórovitosť a celkovú mikroštruktúru vzoriek.

2.3 Tlakové skúšky

Tieto skúšky boli prevedené na prístroji Instron 5882. Spolu s týmto meraním prebiehalo súbežné meranie AE a DIC. Rýchlosť deformácie sme zvolili 10⁻³ s⁻¹. Použité vzorky boli kvádrového tvaru. Pórovité IU vzorky mali rozmery ~16×9×9 mm³, vzorky s popolčekom (IC) ~13×8×8 mm³ a textúrované kaolínové a illitové vzorky ~8×5×5 mm³.

Deformačné krivky sme potom opravili podľa tuhosti experimentálneho zariadenia. Takto upravené deformačné krivky budú uvedené v porovnaní všetkých deformačných kriviek pri danom type vzoriek. Deformačné krivky s AE, túto opravu nebudú obsahovať, keďže pre porovnanie je výhodné vykresľovať AE dáta voči času. Na každej vzorke bola prevedená kalkulácia YM z kvázi-lineárnej časti deformačnej

krivky a niekoľkých ďalších parametrov pomocou skriptu vytvoreného v programe Origin.

2.4 Akustická emisia

AE je nedeštruktívna pasívna metóda, ktorá neovplyvňuje vzorku počas merania. AE vzniká náhlým uvoľnením energie vo vzorke, napr. počas tlakových deformačných testov. Metóda zachytáva mechanické vlnenie šíriace sa v materiáli od zdroja AE. Podáva tak integrálnu informáciu z celého objemu meranej vzorky.

Pri deformácii keramických materiálov predpokladáme kolaps pórov a praskanie amorfnej fázy. Tieto javy vyvolávajúce signály AE sa môžu objaviť ešte pred úplným prasknutím vzorky. To je v prípade tradičných keramik používaných v stavebnom priemysle výhodná vlastnosť, ktorá môže upozorniť na degradáciu stavby/produktu.

Uvoľnenie energie prebieha relatívne rýchlo, a preto je možné ho považovať za adiabatický proces. Rýchlosť procesu a energia sú závislé na zdroji, materiáli a spôsobe namáhania vzorky [22]. Poznáme dva základné typy AE signálu:

1. **Spojité emisia** je tvorená kontinuálnou aktivitou zdrojov AE alebo vysokým počtom individuálnych zdrojov.
2. **Nespojitá emisia** časovo oddelené pulzy, zväčša s veľkou energiou rádovo až 10-14 väčšiu ako spojité AE [23].

AE zariadenie pozostávalo z Physical Acoustic Corporation (PAC) Micro II meracej karty integrovanej v stolnom počítači, predzosilňovača PAC model 2/4/6 a PAC Pico snímača s plochou odozvou v spektre 200-750 kHz. Senzor bol k vzorke počas deformačných testov pripevnený pomocou zvukovodivej silikónovej pasty a plastovej spony, čím sme zabezpečili dobrý akustický kontakt a konštantnú prítlačnú silu.

Deformácia keramických materiálov je silným zdrojom AE, čo bolo potvrdené aj našimi meraniami, keď s predzosilnením 60 a 40 dB nám namerané hodnoty pretekali, preto sme použili predzosilnenie 20 dB. Dodatočné zosilnenie na prístroji AE nebolo aplikované.

Namerané AE spektrum je závislé na disperzii vlnenia v skúmanom materiáli, veľkosti vzorky, geometrii materiálu a piezoelektrického snímača s určitou charakteristikou citlivosti na jednotlivé frekvencie. To všetko je potrebné zohľadniť pri vyhodnocovaní výsledkov.

2.5 Digitálna korelácia obrazu

DIC bola vykonaná na snímkach, ktoré sme extrahovali z videozáznamu počas tlakových testov. Obrázky boli spracované v DIC programe Ncorr bežiacom v prostredí programu Matlab [24]. Táto pokročilá analýza počíta 2D rozdelenie posunutia a deformácie na povrchu vzorky. To nám pomôže identifikovať mechanizmy šírenia praskliny vo vzorke a identifikovať aký typ lomu nastáva. Vyhodnotené boli 2D mapy posunutia v smere deformácie (V) a kolmo na smer deformácie (U).

2.6 Zmrazovacie cykly

V prípade **AE experimentov** bolo na partnerskom pracovisku Katedra fyziky, UKF v Nitre vyrobené zariadenie, ktoré ku chladeniu využíva Peltierove články. Zariadenie je riadené programom napísaným v prostredí Matlab. Vzorky mali rozmery $\sim 16 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$. Pred výpalom bola do nich navŕtaná diera ($\varnothing 3 \text{ mm}$) a umiestnená dlhá korundová tyčka, ktorá sa pri výpale spiekla so vzorkou. Pri testoch bol senzor AE prilepený na tyčku, ktorá takto slúžila ako vlnovod. Vzorky boli obalené do fólie, aby sa zabránilo odparovaniu vody. AE bola zaznamenávaná prístrojom Dakel-Xedo-3 (výrobca Dakel-ZD Rpety, ČR).

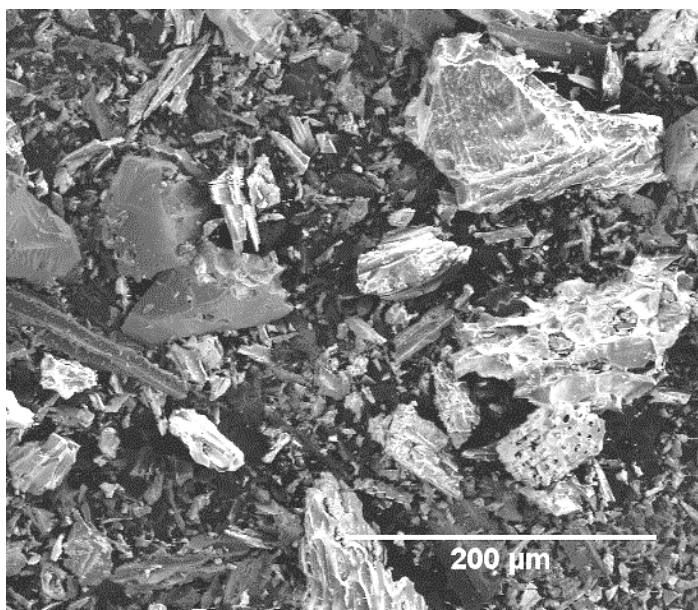
Termodilatometria bola vykonaná na vertikálnom dilatometri Linseis L75 PT s nízkoteplotnou komorou pre rozsah teplôt od -180 do $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Do prístroja sme obdobne ako v prípade AE umiestňovali pórovité vzorky nasiaknuté destilovanou vodou. Vzorky boli kvádrového tvaru s rozmermi $\sim 20 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$. Vzorky boli zabalené v jednej vrstve potravinárskej fólie (podstavy, ktoré budú v kontakte s dilatometrom, obalené neboli) aby sa zabránilo výraznému odparovaniu vody počas odčerpávania atmosféry a napúšťania He atmosféry.

DSC merania prebehli na kalorimetri Mettler Toledo DSC 822e za účelom určenia teplôt, pri ktorých dochádza k zmrznutiu a rozmŕzaniu ľadu v póroch.

3 Experimentálne výsledky

3.1 Deformačné testy s AE na pórovitých illitových vzorkách

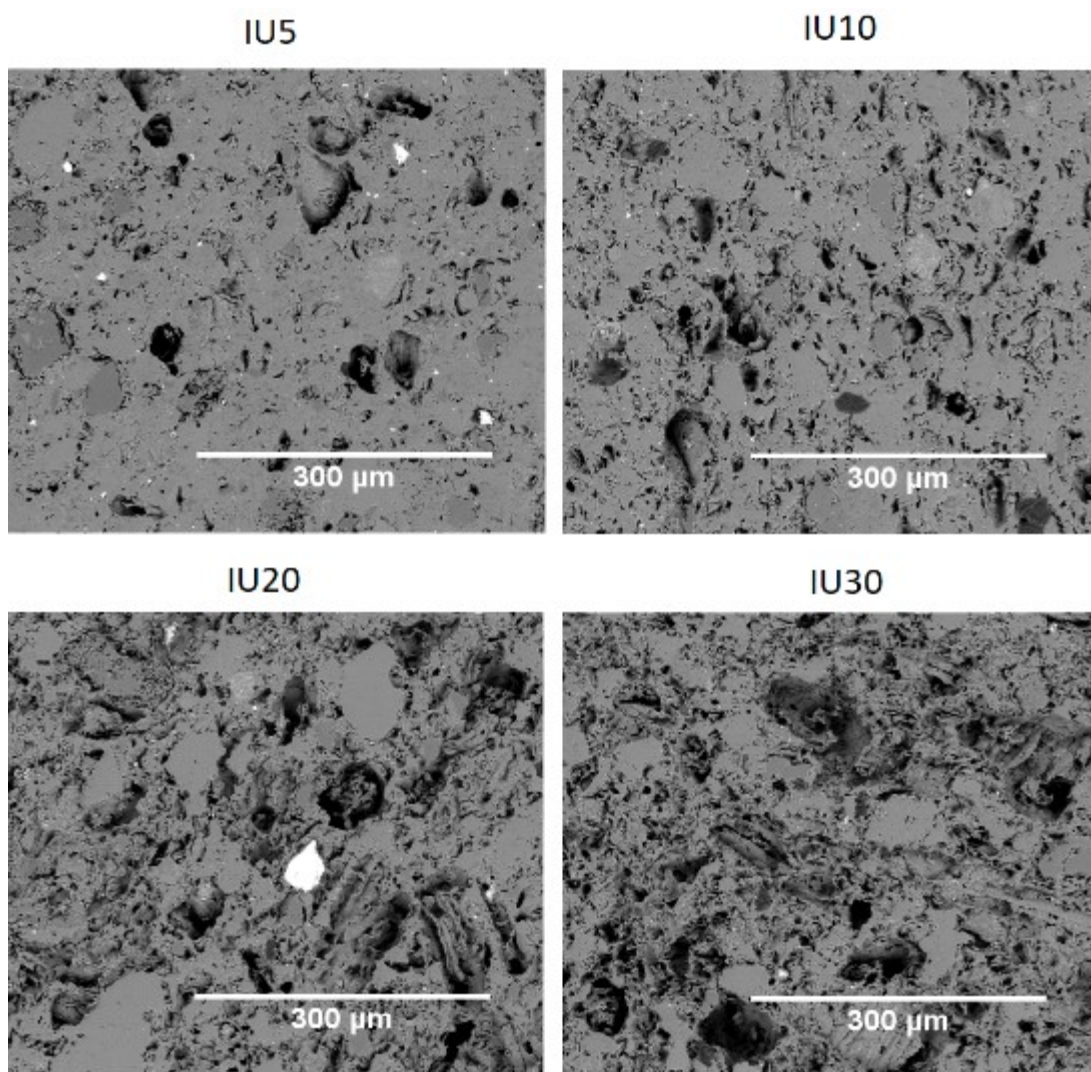
Skúmanými vzorkami boli pórovité illitové vzorky s 0, 5, 10, 20 a 30 hm.% namletého uhoľného prachu (Obr. 11), ktorý vyhorel počas výpalu tak, ako je popísané v Kapitole 2. Čistý illit s 0 hm. % uhlia (teda illit bez dodatočnej pórovitosti) bol použitý ako referenčná vzorka pre všetky vzorky v tejto práci.



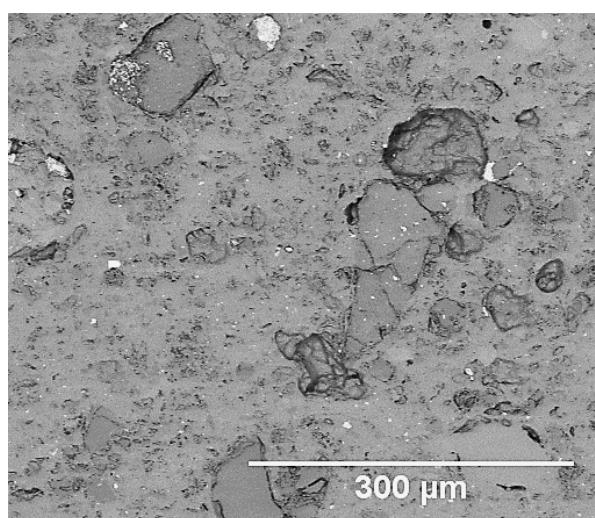
Obr. 11. SEM snímka uhoľných častíc použitých na vytvorenie pórovitosti.

Pomocou SEM bola pozorovaná pórovitosť, ktorá bola nehomogénna (Obr. 12). Vzorky boli pomenované IU0, IU5, IU10, IU20 a IU30 korešpondujúce s podielom uhlia v surovom materiáli. Veľké sivé zrná sme priradili kremeňu a jasné biele body sú pravdepodobne oxidy železa, ktoré sa môžu v tomto materiáli vyskytovať. So stúpajúcou pórovitosťou stúpa hustota a veľkosť pórov. Nárast ich veľkosti je pravdepodobne spôsobený zhlukovaním uhoľných častíc.

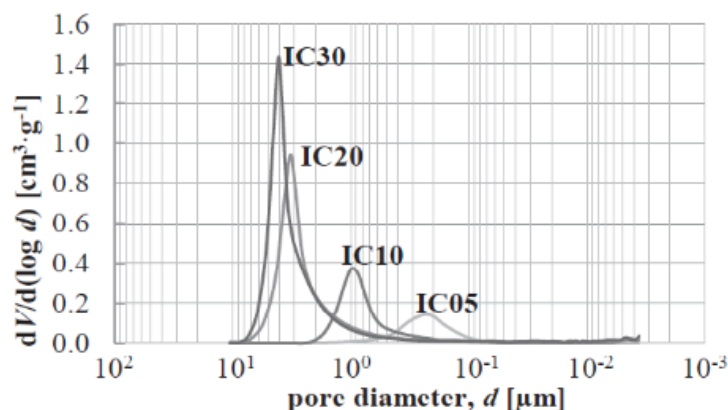
Vzorky zhodné s našimi boli skúmané v článku [25]. Veľkostná distribúcia pórov bola určená pomocou ortuťovej porozimetrie. Podiel pórov v objeme vzorky bol zistený pomocou héliovej pyknometrie a pohybuje sa v rozmedzí od 19,7 (IC5) po 54,5 obj.% (IC30). Všetky hodnoty sú uvedené v Tabuľke 1. Rozdelenie veľkosti pórov na Obr. 14 potvrdzuje domnienku o raste veľkosti pórov so zvyšujúcim sa objemom pórov. Priemerná veľkosť pórov $\sim 0.2 \mu\text{m}$ vo vzorke IU5 narástla na $\sim 3 \mu\text{m}$ v prípade vzorky IU30. Pórovitosť vzorky IU0 nebola určená, na základe SEM snímok ale predpokladáme veľmi nízke hodnoty.



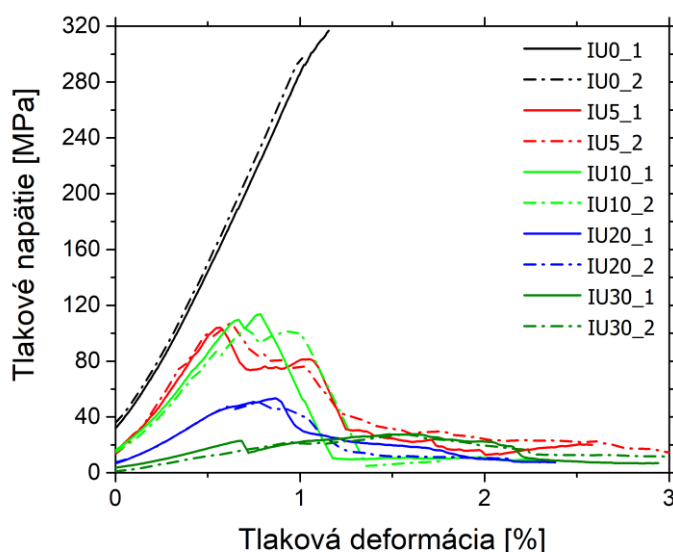
Obr. 12 SEM snímka mikroštruktúry vzoriek IU5, IU10, IU20, IU30.



Obr. 13 SEM snímka mikroštruktúry vzorky IU0.



Obr. 14. Rozdelenie veľkosti pórov vo vzorkách IC5, IC10, IC20 a IC30 [25].



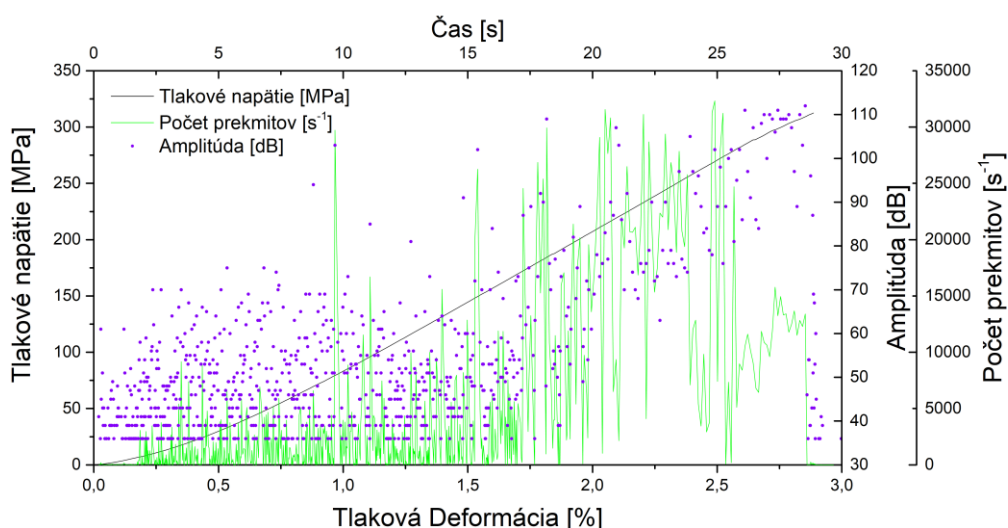
Obr. 15. Porovnanie deformačných kriviek vzoriek IU0, IU5, IU10, IU20 a IU30.

Z deformačných kriviek na Obr. 15 môžeme odpozorovať niekoľko javov. Na krivkách je vidieť postupný pokles pevnosti od vzorky IU0 po vzorku IU30 (teda s rastúcou pórovitosťou), iba v prípade vzoriek IU5 a IU10 je pevnosť porovnateľná. Pevnosť vzorky (t.j. hodnota maximálneho napätia) sa posúva k väčším deformáciám, kde pri IU5, IU10 a IU20 nastáva odpevnenie v intervale 0,5-1% deformácie a v prípade IU30 v intervale 1,5-2 % deformácie. Výrazne najpevnejšia vzorka bez pórovitosti (IU0) tento trend nenasleduje a ku krehkému lomu dochádza pri ~1% deformácii. Pri IU5 a IU10 pozorujeme dve odpevnenia. Prvé odpevnenie je malé a deformácia po ňom ešte pokračuje, v prípade IU10 sa vzorka ešte spevňuje a dosahuje vyššie hodnoty napätia. Po druhom odpevnení dochádza k prudkému poklesu napätia a nastáva krehký lom. V prípade IU20 a IU30 už nepozorujeme tak prudký pokles napätia po odpevnení, lom už nie je náhly, vzorky sa začínajú počas deformácie

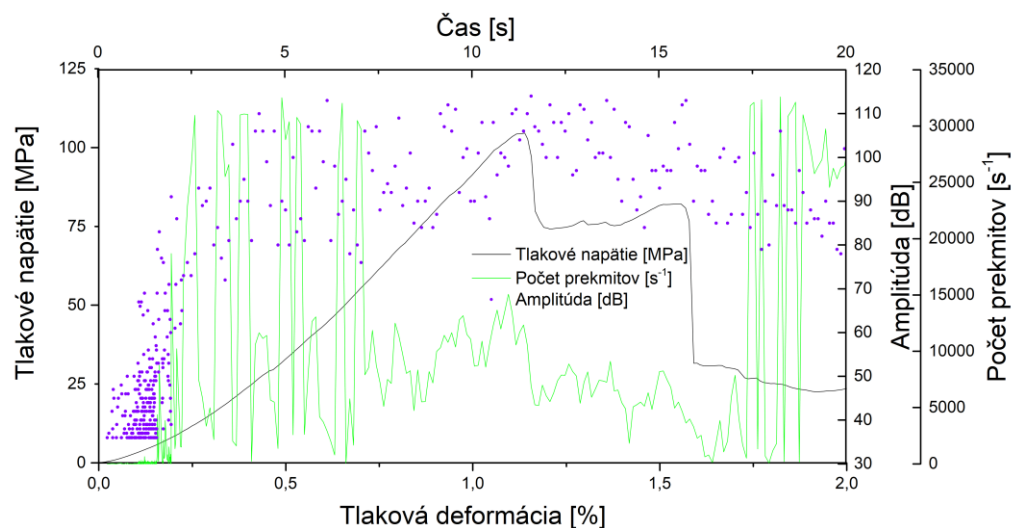
drobiť. Všetky pórovité illity vykazujú výrazný pokles pevnosti oproti illitu bez pórovitosti. Tento efekt bol podporený aj pozorovaniami počas deformačných testov, kde lom vzorky IU0 bol sprevádzaný hlasným zvukom (vzorka „explodovala“) a tento zvuk slabol so zvyšujúcou sa pórovitosťou vzoriek. Z kvázi-lineárnej časti deformačných kriviek bol tiež určený YM, kde sú zo sklonu týchto kriviek už na prvý pohľad vidieť znižujúce sa hodnoty YM s narastajúcou pórovitosťou. Číselné hodnoty YM a ostatných určených veličín sú zobrazené v Tabuľke 1.

Tabuľka 1. YM, pórovitosti, tlakové napätie a deformácia v maxime deformačnej krivky

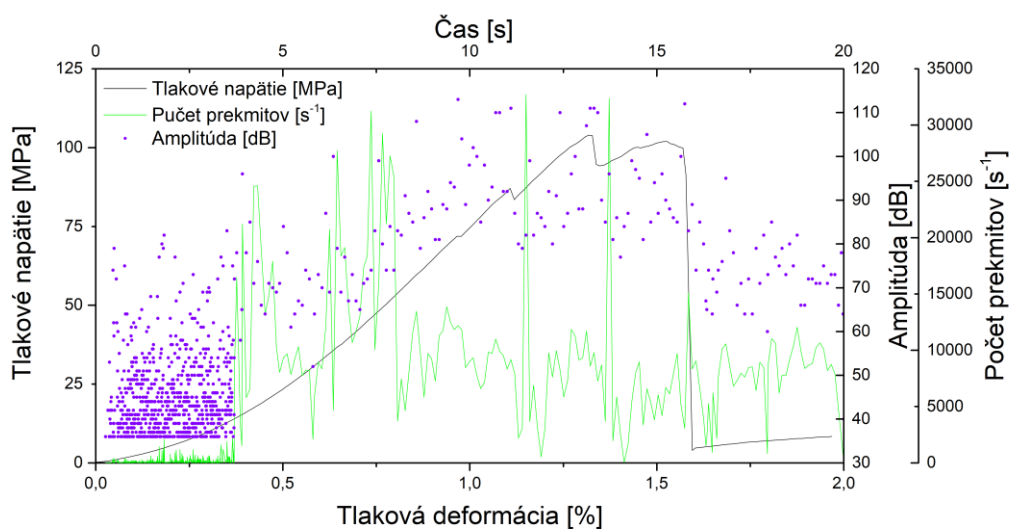
Vzorka	Pórovitosť [obj.%]	Youngov modul [GPa]	Tlaková pevnosť [MPa]	Deformácia po lom [%]
IU0_1	neurčená	28,86	316	1,16
IU0_2	neurčená	30,00	297	1,01
IU5_1	19,7	19,89	104	0,57
IU5_2	19,7	21,76	107	0,62
IU10_1	29,8	17,63	113,8	0,79
IU10_2	29,8	16,44	103,7	0,72
IU20_1	46,7	8,16	53,2	0,86
IU20_2	46,7	8,21	50,5	0,78
IU30_1	54,5	3,52	27,7	1,62
IU30_2	54,5	2,44	27,6	1,57



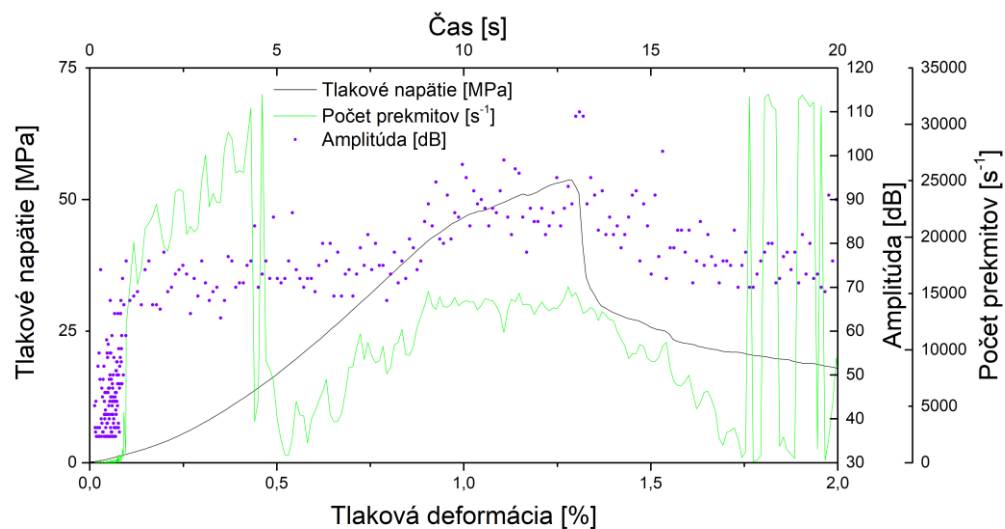
Obr. 16a. Deformačná krivka so súbežným záznamom AE. Vzorka IU0.



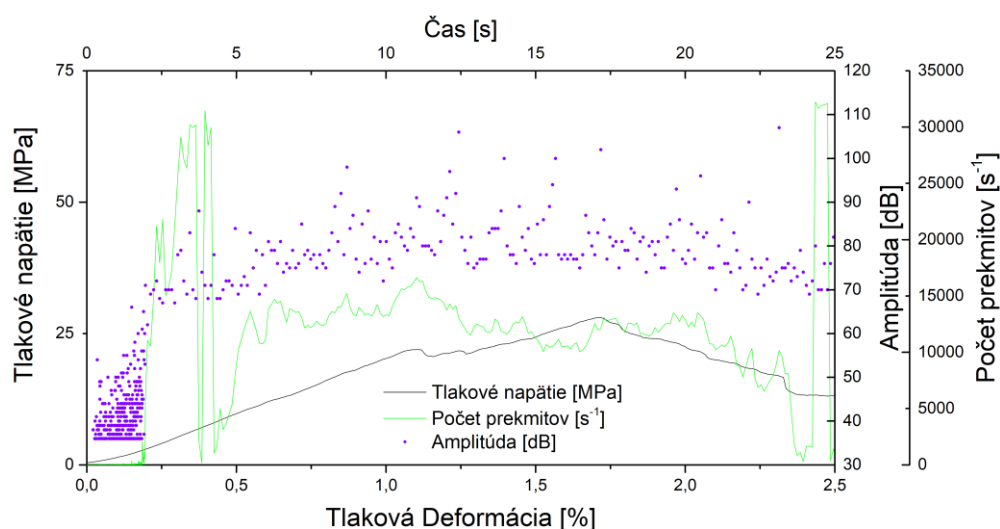
Obr. 16b. Deformačná krivka so súbežným záznamom AE. Vzorka IU5.



Obr. 16c Deformačná krivka so súbežným záznamom AE. Vzorka IU10.



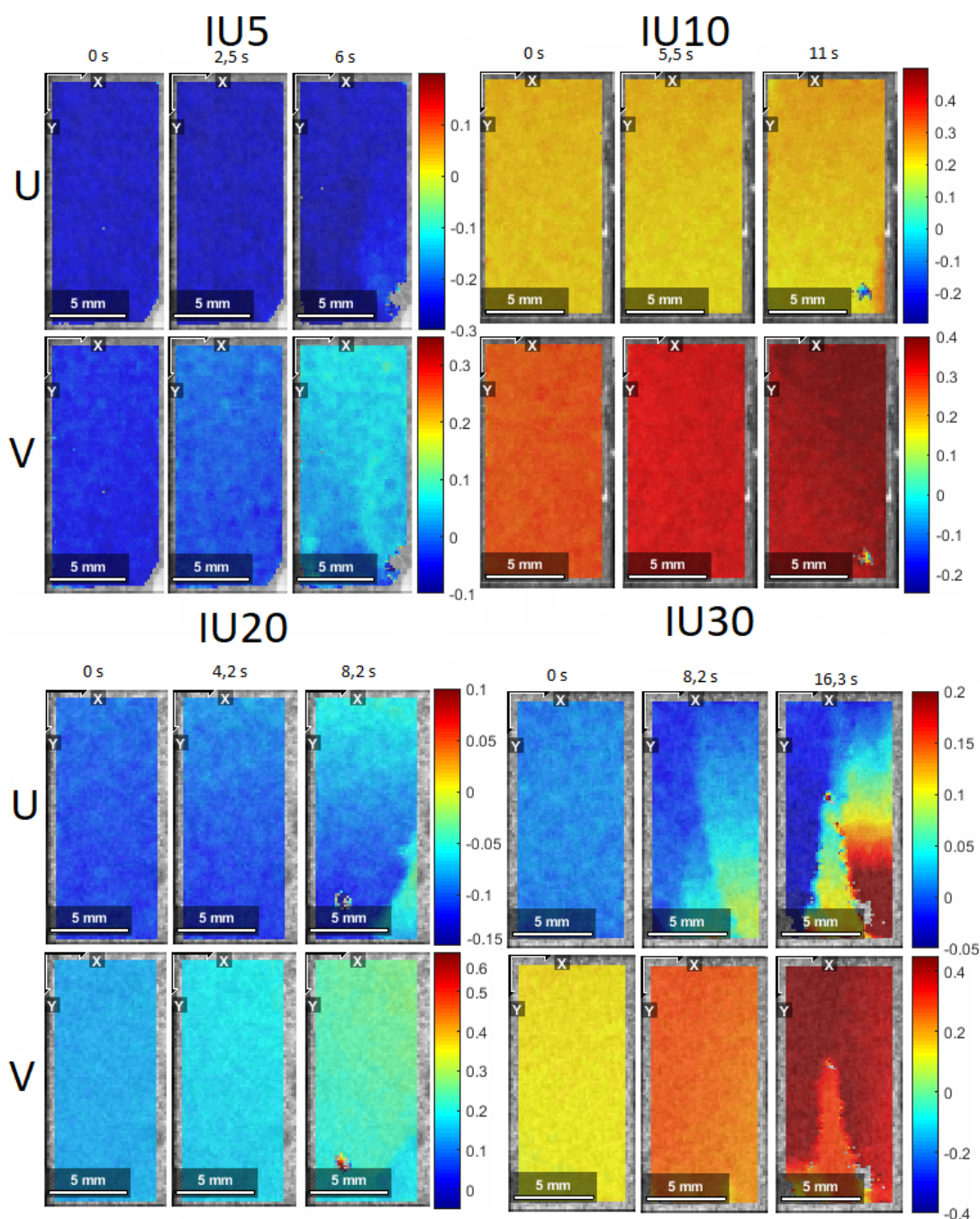
Obr. 16d. Deformačná krivka so súbežným záznamom AE. Vzorka IU20.



Obr. 16e. Deformačná krivka so súbežným záznamom AE. Vzorka IU30.

Obr. 16a-e zobrazujú deformačné krivky vzoriek IU0 až IU30 so súbežným záznamom AE v podobe dvoch parametrov: amplitúda udalostí AE a počet prekmitov za sekundu. Z každej pórovitosti sme vybrali reprezentatívnu vzorku. Odozva AE bola v prípade dvojice vzoriek s rovnakou pórovitosťou vždy porovnateľná. Ako vidíme z amplitúdy a počtu prekmitov, AE je počas deformácie keramických vzoriek výrazná. U všetkých pórovitých vzoriek pozorujeme výraznú AE počas celej deformácie. AE neklesá ani po lome, čo je spôsobené pokračujúcim „drvením“ vzorky aj po tomto bode. Naopak v prípade referenčnej vzorky IU0 bez pórov dochádza k náhlému krehkému lomu doprevádzanému silnou AE. Pokles amplitúd so zväčšujúcou sa pórovitosťou (~110 dB pre IU0, ~75 dB pre IU30) priradíme praskaniu oslabených stien pórov pri vyššej pórovitosti, ktoré produkujú slabšie signály AE. Zaujímavé je, že AE je prítomná už v kvázi-elastickej časti deformácie, čo značí, že v prípade keramických vzoriek nemôžeme hovoriť o skutočnej elasticite.

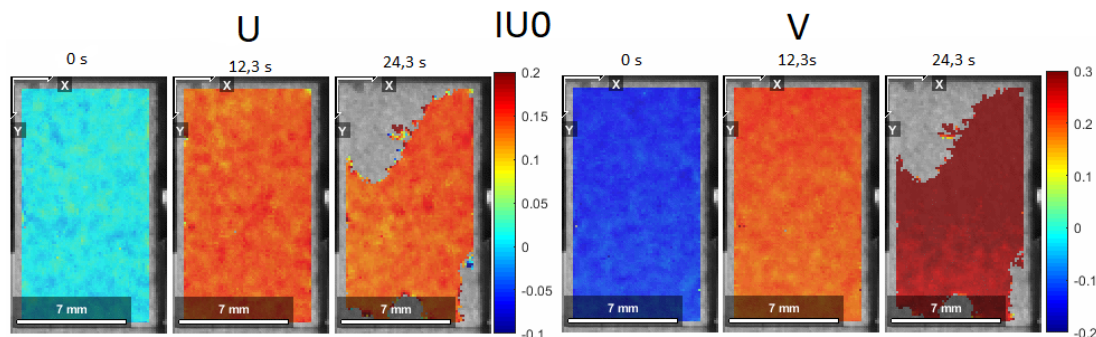
Pre každú vzorku z Obr. 16a-e ďalej na Obr. 17 a 18 prezentujeme výsledky DIC analýzy vo forme 2D máp posunutia v smere kolmom na smer deformácie (U) a v smere deformácie (V). Na Obr. 17 vidíme, že posunutie na povrchu vzorky IU5 je pomerne homogénne. Z toho vyplýva, že vzorka sa deformuje rovnomerne až po vznik kritickej trhliny vo vzorke. Keď sa odštiepila časť snímanej steny (pravý dolný roh), nebolo možné pokračovať v DIC analýze (algoritmus stratí „záchytné body“). To potvrdzuje relatívne krehký lom vzorky.



Obr. 17. Posunutie v smeroch U a V pre IU vzorky.

V prípade IU10 DIC analýza skončila po druhom malom zlome vo vzorke. Korešponduje s tým aj nárast AE aktivity a taktiež odštiepenie prednej steny. Deformácia sa znova šírila homogénne až po vznik kritickej chyby. Na posledných snímkach vidíme malú poruchu, ktorá sa následne prudko zväčšila. Pri IU20 sa už prejavuje zvýšená pórovitosť a jej nehomogenita. To spôsobuje, že deformácia sa lokalizuje v rôznych častiach vzorky, čo pozorujeme na posunutíach povrchu. Táto nehomogenita pórovitosti a jej zvýšený podiel spôsobujú, že nedochádza k typickému krehkému lomu. Inými slovami, vzorky sa začínajú drobiť. Ešte väčšie nehomogenity

pozorujeme pri vzorke IU30. To tiež súhlasí s postupným praskaním, ktoré je vidieť na deformačnej krivke danej vzorky. Toto postupné praskanie už nie je ako pri IU5 a IU10, kde nastáva krehký lom. DIC tu ukazuje značné nerovnomerné postupné posúvanie povrchu sledovanej steny.

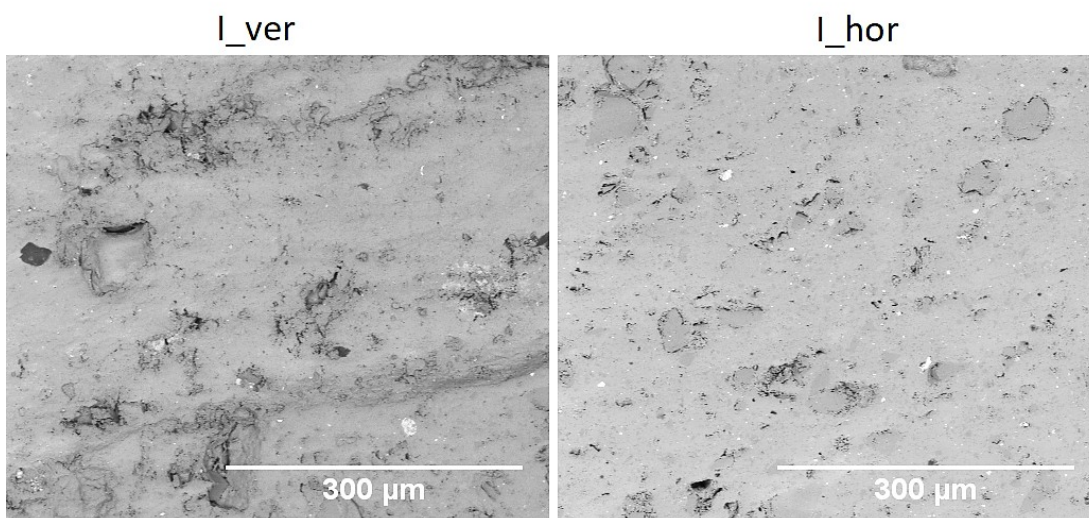


Obr. 18. posunutie v smeroch U a V pri vzorke IU0.

Pri vzorke IU0 (Obr. 18) je priebeh podobný ako pri IU5. Počas deformácie postupne odlietavali malé časti sledovanej steny a následne celá vzorka praskla a vyletela z prístroja. Do tohto bodu sa taktiež deformácia šíri homogénne celou vzorkou až na malú oblasť pri základni vzorky.

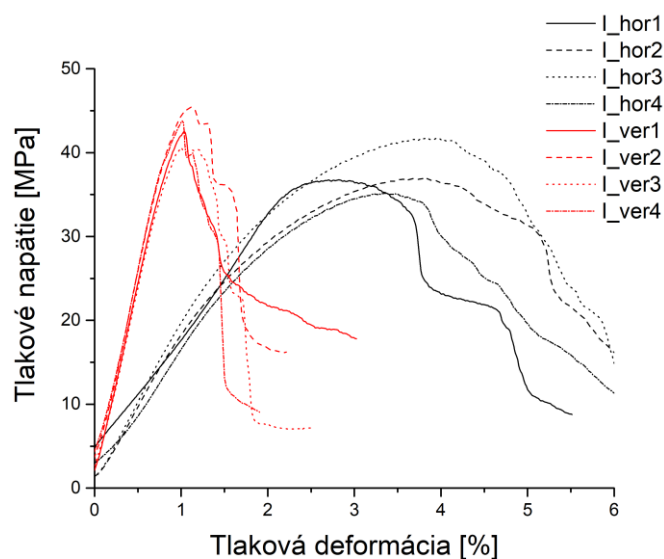
3.2 Deformačné testy s AE na textúrovaných illitových a kaolinitových vzorkách.

Ako sme popísali v Kapitole 2, vyrobili sme vzorky kaolínu a illitu s textúrou. Vzorky boli označené I (illit), K (kaolín), hor (horizontálne) keď normála kryštálov má rovnaký smer ako tlaková sila a ver (vertikálne) ak smer normály je kolmý na tlakovú silu.

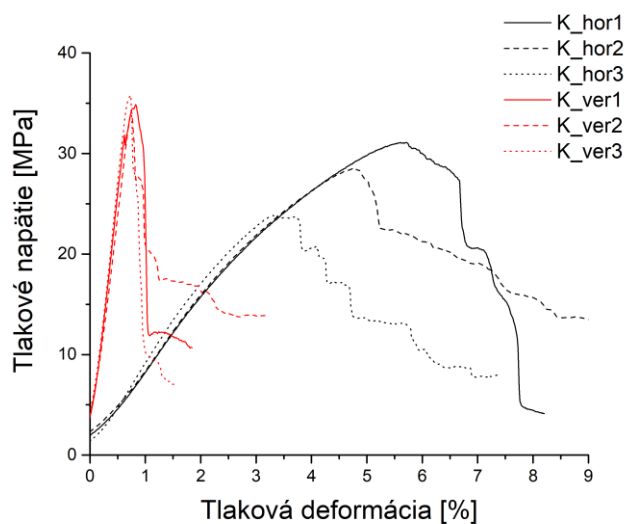


Obr. 19. SEM snímky textúrovaného illitu.

Na Obr. 19 sú zobrazené pohľady zhora na vzorky I_ver a I_hor. Obr. I_ver teda zobrazuje prierez jednotlivými vrstvami - je viditeľná textúra vo forme spojov vrstiev v horizontálnom smere. Sú to oslabené miesta z ktorých sa ľahšie utrávajú aj zrná pri leštení. Pri I_hor sa pozeráme na rovinu vrstiev a nevidíme teda žiadne vrstvenie. Matrica vyzerá byť hutnejšia. To je tiež podporené menším počtom vytrhnutých zŕn počas leštenia. Pri kaolínových vzorkách predpokladáme podobnú mikroštruktúru.



Obr. 20. Deformačné krivky illitu s horizontálnym a vertikálnym usporiadaním.



Obr. 21. Deformačné krivky kaolínu s horizontálnym a vertikálnym usporiadaním.

Deformačné krivky vzoriek illitu a kaolínu sú zobrazené na Obr. 20 a 21. Obe sady vzoriek vykazujú výrazný rozdiel medzi horizontálnou (vrstvy sú kolmé na smer

deformácie) a vertikálnou (vrstvy sú rovnobežné so smerom deformácie) orientáciou (Tabuľka 2 a 3). Zatiaľ čo v oboch prípadoch vertikálne usporiadanie poskytuje mierne vyššiu pevnosť, horizontálne usporiadanie vykazuje výrazne vyššiu hodnotu deformácie po lom. Illitové vzorky majú vyššiu pevnosť v porovnaní s kaolínovými. Vertikálne usporiadanie v oboch prípadoch má vyššie hodnoty YM ako horizontálne usporiadanie. Pre oba materiály sú hodnoty YM pri vertikálnom usporiadaní veľmi podobné. Na druhej strane, v prípade horizontálneho usporiadania vidíme približne dvojnásobnú hodnotu YM pri illitových vzorkách. Illit má taktiež vyššiu deformáciu po lom v prípade vertikálneho usporiadania a kaolinit v prípade usporiadania horizontálneho. Obdobne ako v prípade IU0 vykazuje vertikálne usporiadanie v oboch prípadoch krehký lom, i keď napätie neklesne úplne na nulu. Pri horizontálnom usporiadaní vidíme tiež lineárny nábeh deformačnej krivky, ale s nižším maximom, po ktorom nastáva postupné odpevnenie.

Tabuľka 2. YM, tlaková pevnosť a deformácia v maxime deformačnej krivky pre vzorky illitu s vertikálnom a horizontálnou orientáciou.

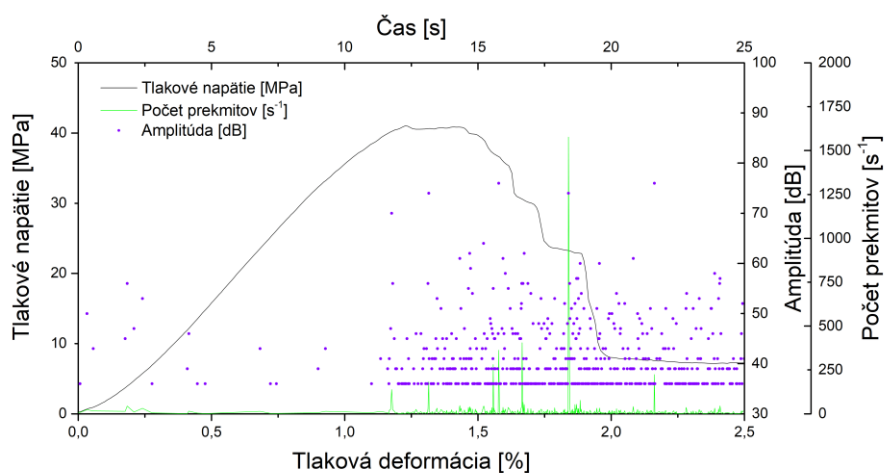
Vzorka	Youngov modul [GPa]	Tlaková pevnosť [MPa]	Deformácia po lom [%]
I _{ver_1}	4,93	42,36	1,05
I _{ver_2}	5,22	44,90	1,18
I _{ver_3}	4,82	40,31	1,21
I _{ver_4}	5,23	43,83	1,03
I _{hor_1}	1,69	36,75	2,83
I _{hor_2}	1,95	36,93	3,84
I _{hor_3}	2,07	41,68	3,97
I _{hor_4}	1,68	35,17	3,37

Tabuľka 3. YM, tlaková pevnosť a deformácia v maxime deformačnej krivky pre vzorky kaolínu s vertikálnom a horizontálnou orientáciou.

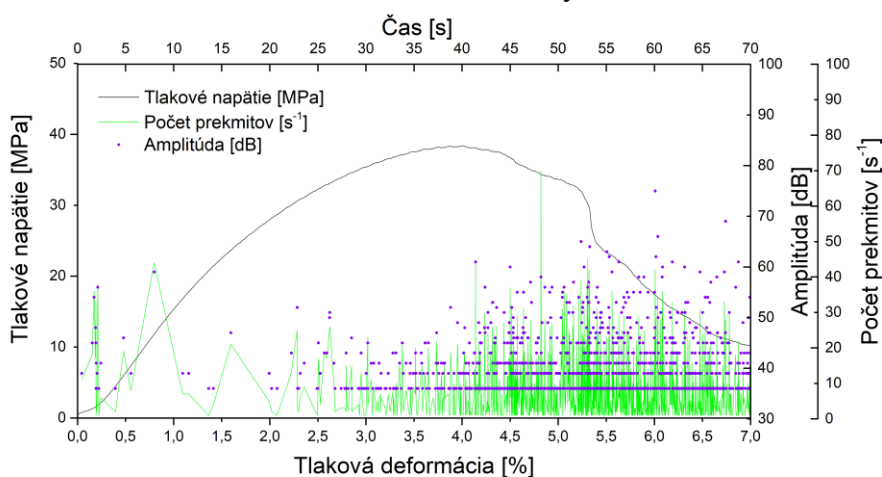
Vzorka	Youngov modul [GPa]	Tlaková pevnosť [MPa]	Deformácia po lom [%]
K _{ver_1}	5,24	34,73	0,84
K _{ver_2}	4,79	34,35	0,75
K _{ver_3}	5,47	35,82	0,74
K _{hor_1}	0,83	31,07	5,73
K _{hor_2}	0,84	28,36	4,85
K _{hor_3}	0,93	23,52	3,75

Na deformačných krivkách (Obr. 22a-d) vidíme slabšiu AE aktivitu v porovnaní so vzorkami IU. Navyše, AE sa prakticky neobjavuje pred lomom vzorky, čo je výrazný rozdiel oproti pórovitým vzorkám. Taktiež vidíme, že pri krehkom lome vo vertikálnom usporiadaní pri oboch vzorkách máme len niekoľko výrazných AE

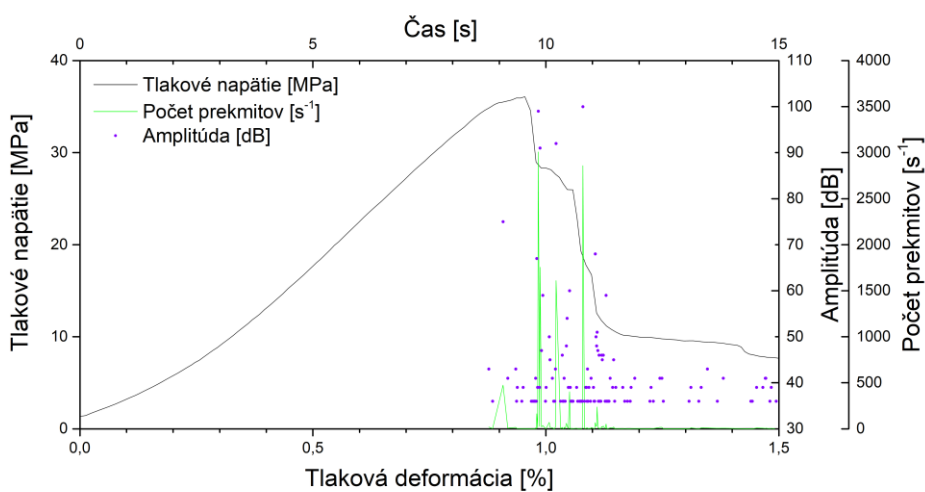
signálov, pričom pri horizontálnom usporiadaní pozorujeme výraznejšiu AE ešte aj počas odpevňovania. Kvantitatívne sa javí byť AE výraznejšia v prípade illitových vzoriek.



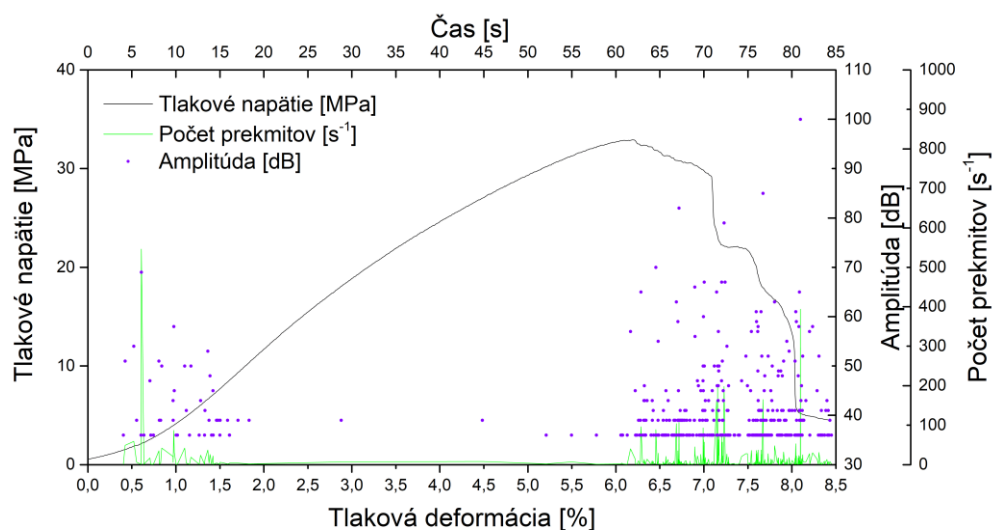
Obr. 22a. Deformačná krivka so súbežným záznamom AE. Vzorka I_ver.



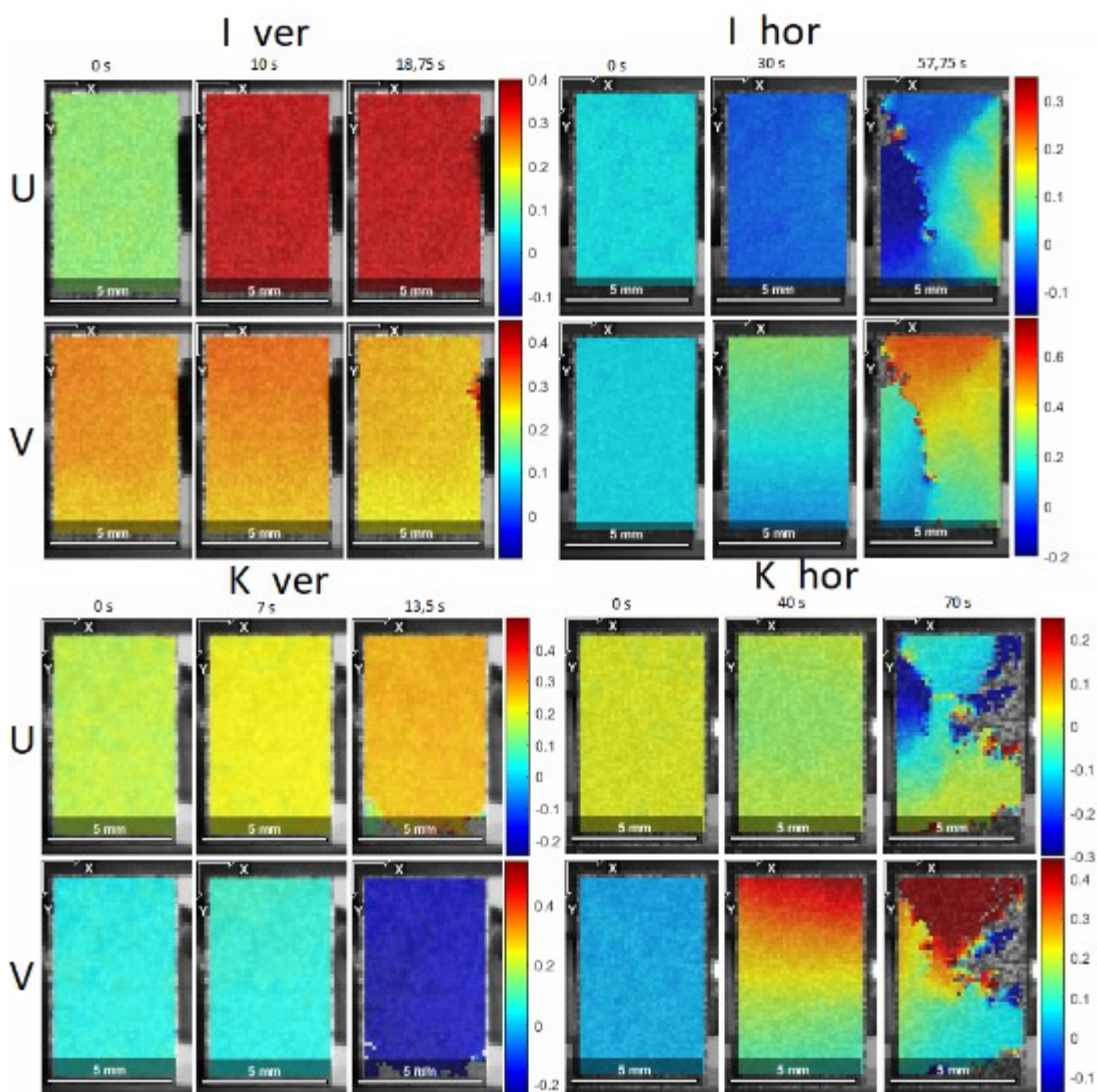
Obr. 22b. Deformačná krivka so súbežným záznamom AE. Vzorka I_hor.



Obr. 22c. Deformačná krivka so súbežným záznamom AE. Vzorka K_ver.



Obr. 22d. Deformačná krivka so súbežným záznamom AE. Vzorka K_hor.

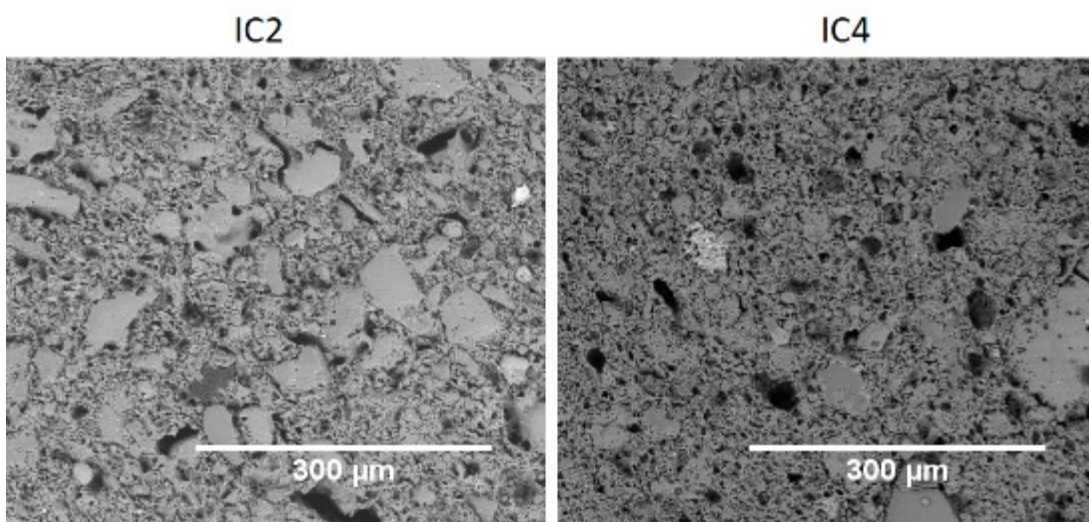


Obr. 23. Posunutie v smeroch U a V pre texturované vzorky illitu a kaolínu.

Obr. 23. zobrazuje výsledky DIC analýzy na daných textúrovaných vzorkách illitu a kaolínu. Pri vertikálnom usporiadaní v oboch materiáloch vidíme rovnomerné šírenie deformácie vo vzorkách. Následne nastáva krehký lom, po ktorom s DIC analýzou nie možné pokračovať. Horizontálne usporiadanie naopak vykazuje výrazné posunutia na povrchu vzorky pri oboch materiáloch, a to hlavne v smere V. Nehomogenita deformácie je na prvý pohľad výraznejšia v kaolínových vzorkách. Tieto výsledky korešpondujú s deformačnými krivkami aj odozvou AE.

3.3 Deformačné testy s AE na vzorkách illitu s popolčekom

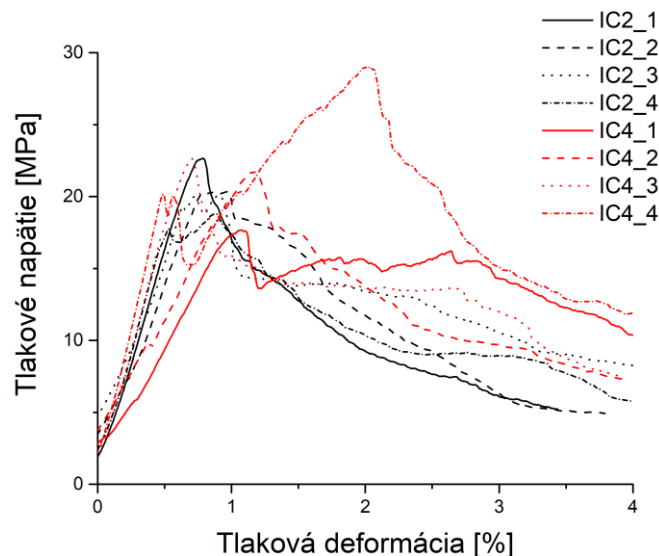
Mikroštruktúra vzoriek IC2 a IC4 je zobrazená na Obr. 24.



Obr. 24. SEM snímky mikroštruktúry vzoriek IC2 (60 hm.% illit, 20 hm.% popolček, 20 hm.% grog) a IC4 (60 hm.% illit, 40 hm.% popolček).

Vďaka pridaniu popolčeka oba typy vzoriek vykazujú určitú pórovitosť. V porovnaní s IU vzorkami sa javí byť jemnejšie a homogénnejšie, bez prítomnosti veľkých pórov alebo pórových aglomerátov. V oboch prípadoch vidíme niekoľko veľkých pórov, ktoré sú ale pravdepodobne vytvorené pri mechanickom leštení, kedy sa z povrchu môžu vytrhávať väčšie častice. Prevaha väčších častíc vo vzorke IC2, poukazuje na prítomnosť grogu, ktorý vzorky IC4 neobsahujú.

Z deformačných kriviek (Obr. 25) vidíme, že oba typy vzoriek sa počas deformačných testov správajú podobne, a to aj napriek rozdielnej mikroštruktúre. Žiadna vzorka nevykazuje krehký lom, ale počas deformačných testov sa postupne odpevňujú. Takisto YM a polohy maxim deformačných závislostí sú pre oba materiály porovnateľné. Číselné hodnoty sú zosumarizované v Tabuľke 4. Pevnosť vzoriek s popolčekom je najnižšia zo všetkých skúmaných vzoriek, teda ešte nižšia ako v prípade pórovitej vzorky IU30 (54.5 obj.% pórov).



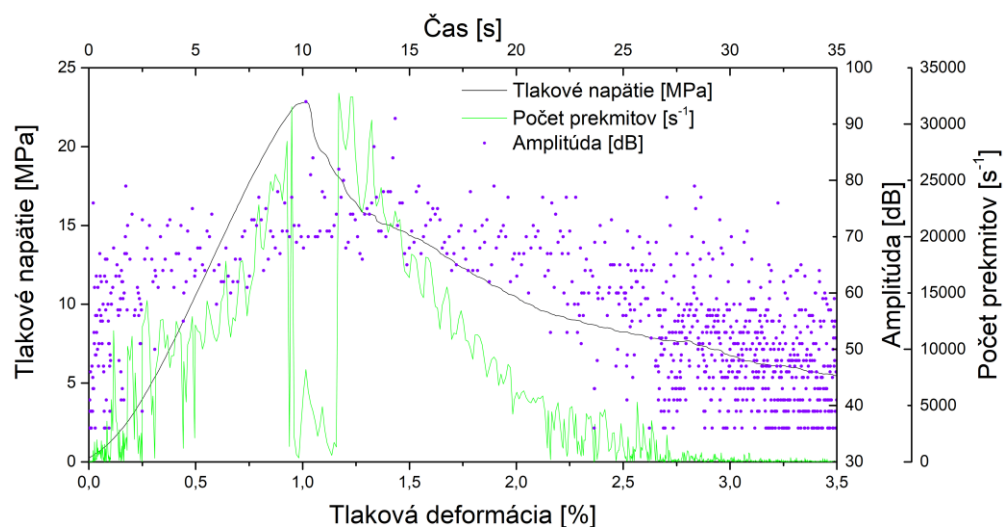
Obr. 25. Deformačné krivky vzoriek IC2 a IC4.

Tabuľka 4. YM, tlaková pevnosť a deformácia v maxime deformačnej krivky vzoriek IC2 a IC4.

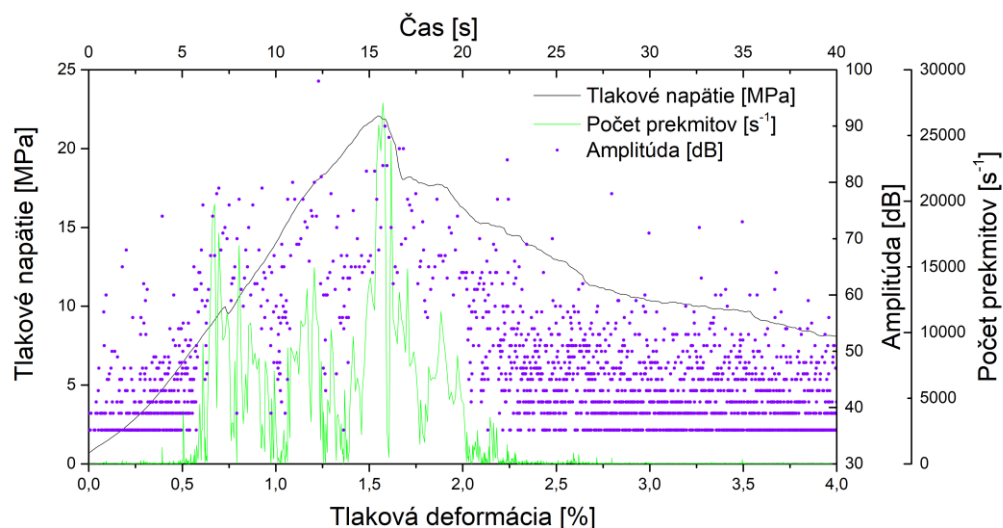
Vzorka	Youngov modul [GPa]	Tlaková pevnosť [MPa]	Deformácia po lom [%]
IC2_1	3.30	22.67	0.79
IC2_2	2.78	20.27	0.99
IC2_3	3.09	20.14	0.92
IC2_4	3.62	18.81	0.87
IC4_1	1.86	17.69	1.07
IC4_2	2.20	21.83	1.16
IC4_3	3.68	22.65	0.70
IC4_4	4.24	28.96	2.01

Podobne ako v prípade IU vzoriek vidíme nárast amplitúdy a počtu prekmitov, ktoré v oboch vzorkách dosahujú maximum v blízkosti lomu. Následne sledujeme pokles intenzity AE. Zaujímavé je, že AE je opäť (ako v prípade pórovitých vzoriek IU), prítomná už v kvázi-elastickej časti deformácie. Toto nebolo pozorované v textúrovaných vzorkách illitu a kaolínu. Mierne vyššia intenzita AE vo vzorke IC2 je zrejme spôsobená prítomnosťou grogu v IC2 vzorkách.

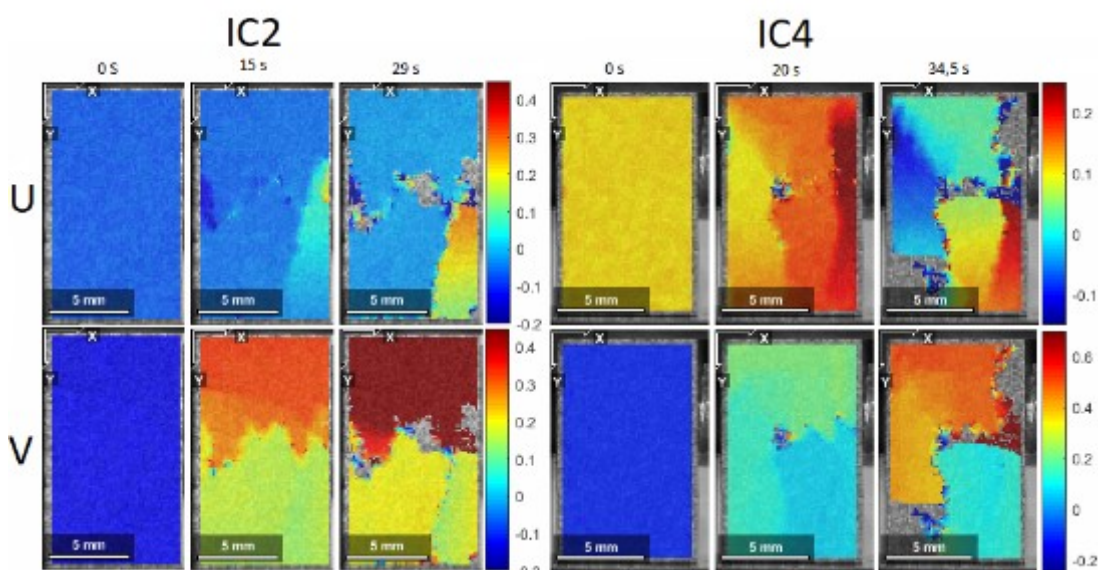
Z výsledkov DIC (Obr. 27) je potvrdené, že vo vzorkách IC2 a IC4 nie je prítomný krehký lom. Deformácia prebieha lokalizovane kolapsom pórov v dôsledku povolenia stien pórov. K nehomogenite IC2 prispievajú tiež zrná grogu. S väčším množstvom popolčeka sú IC4 viac pórovité a nastáva výraznejšie drobenie vzorky na hraniciach zón s rôznymi posunutiami. Napriek tomuto rozdielu sa priebehy deformácie vo vzorkách IC2 a IC4 zdajú byť v ostatných ohľadoch podobné.



Obr. 26a. Deformačná krivka so súbežným záznamom AE. Vzorka IC2.



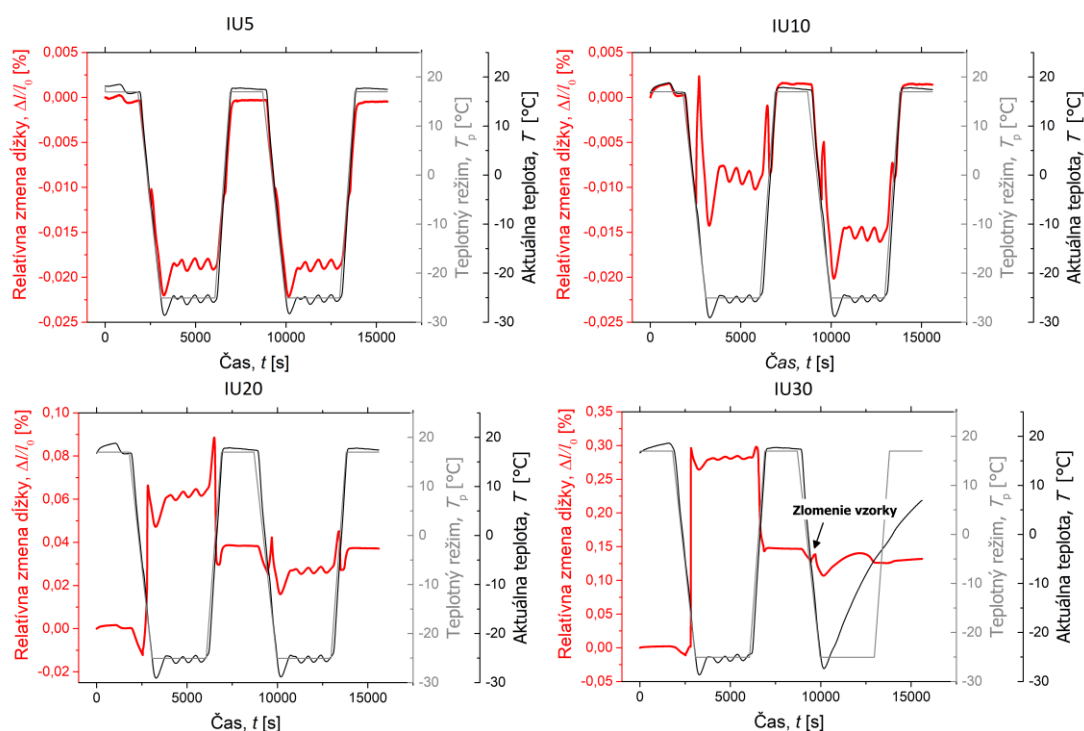
Obr. 26b. Deformačná krivka so súbežným záznamom AE. Vzorka IC4.



Obr. 27. Posunutie v smeroch U a V pre vzorky IC2 a IC4.

3.4 Zmrazovacie-rozmrazovacie cykly

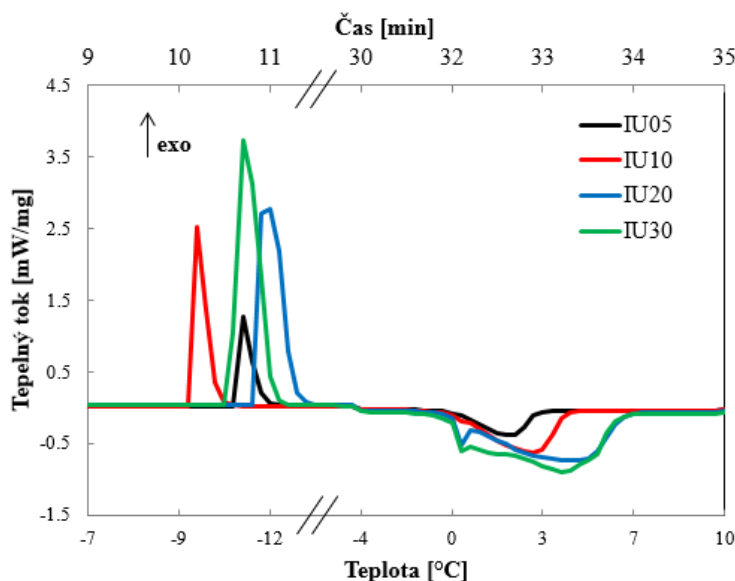
Pórovité vzorky IU5, IU10, IU20 a IU30 boli okrem deformačných testov s AE a DIC záznamom podrobené zmrazovacím cyklom, ktoré pozostávali z teplotného režimu ako je popísané v Kapitole 2 a zrejme z Obr. 28, ktorý obsahuje tiež výsledky termodilatometrických meraní. Fluktuácie reálnej teploty okolo naprogramovanej hodnoty sú spôsobené nedokonalou reguláciou.



Obr. 28. Relatívna zmena dĺžky a teploty pórovitých vzoriek IU5, IU10, IU20 a IU30 počas teplotného cyklovania.

Je známe, že pri fázovej transformácii vody na ľad dochádza k nárastu objemu o približne 9%, čo spôsobuje nárast napätia pôsobiaceho na steny pórov a dochádza k roztiahnutiu vzorky. Rozmery vzorky IU5 sa výrazne nemenili. Vzorka sa počas ochladenia mierne zmrštila, čo značí, teplotná rozťažnosť keramiky dominuje pred vplyvom fázovej transformácie vody. Obdobná situácia je pri vzorke IU10, kde je ale vplyv fázovej premeny výraznejší, no stále nedostatočný aby došlo k permanentnému predĺženiu vzorky. Pri vzorke IU20 s ešte vyšším objemom pórov pozorujeme nárast rozmerov vzorky po prvom cykle. Predĺženie počas druhého zmrazovacieho cyklu je menšie ako v prvom cykle. Rozdielne výšky maxim medzi prvým a druhým zamrzaním sú zrejme spôsobené trhlinami, ktoré vytvoril ľad pri prvom schladení. Tieto trhliny poskytujú priestor pre rozpínanie ľadu v nasledujúcich cykloch. Predĺženie vzorky po ohriatí po druhom cykle už ale ostáva nemenné. Vzorka IU30

vykazovala počas prvého ochladenie najvýraznejšie predĺženie spomedzi všetkých vzoriek, počas druhého chladenia sa ale vzorka zlomila. Voda pred druhým ochladením môže naplniť trhliny, ktoré vznikli počas prvého chladenia. Po zamrznutí vyvíja ľad na tieto trhliny tlak a môže tak dôjsť k lomu. Všimli sme si ale, že táto vzorka zároveň vykazovala väčšie nehomogenity v štruktúre v porovnaní s ostatnými vzorkami. Všetky vzorky okrem IU30 si po dvoch zmrazovacích cykloch zachovali celistvosť a integritu.

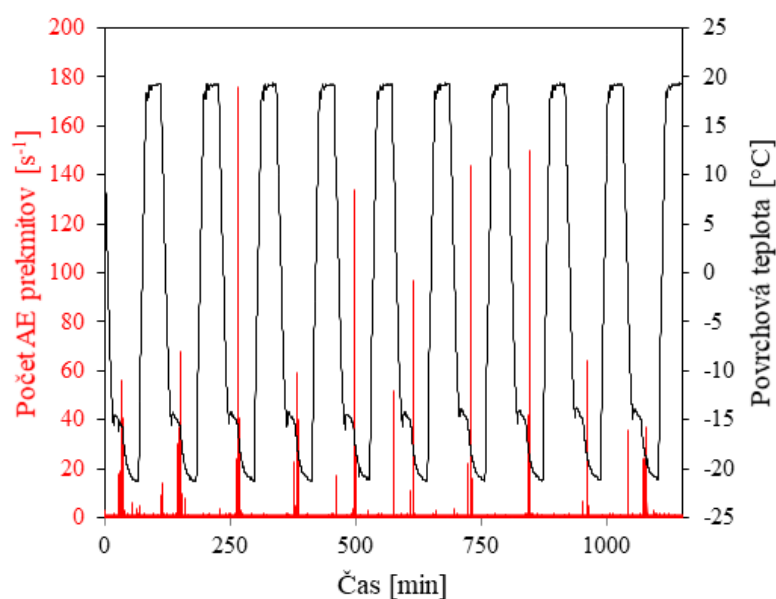


Obr. 29. Výsledky DSC pórovitých vzoriek IU5, IU10, IU20 a IU30 počas teplotného cyklovania.

Výsledky DSC z jedného zmrazovacieho cyklu sú zobrazené na Obr. 29. Počas chladenia vo všetkých vzorkách zamrzala destilovaná voda pri teplote približne -9 až -12 °C, čo značí, že voda bola pred zamrznutím značne podchladená. Teplota podchladenia nemá jasný súvis s pórovitosťou vzorky. Existujú teórie, ktoré hovoria, že s klesajúcou veľkosťou pórov sa znižuje teplota podchladenia. Toto sa tým pádom v našich experimentoch nepotvrdilo. Pri zmrznutí nastáva náhle uvoľnenie tepla, čo sa dá pozorovať na krivkách DSC ako exotermická reakcia označená šípkou. Tento jav je silnejší pri vzorkách, ktoré majú výraznejšiu pórovitosť, a teda obsahujú viac vody, čo súhlasí s dilatometrickými pozorovaniami. Pri ohreve dochádza k topeniu ľadu pri teplote 0 °C a proces pokračuje až do vyšších teplôt. Teplota, kedy sa proces ukončí, sa zvyšuje so zvyšujúcou sa pórovitosťou vzorky.

Na Obr. 30 vidíme AE zaznamenanú počas prvých 10 zmrazovacích cyklov na vzorke IU30. V tomto prípade nedošlo k lomu vzorky ako to bolo počas termodilatometrie, čo značí, že dôvodom lomu mohli byť skutočne nehomogenity

pozorované na TD vzorke. Povrchová teplota na vzorke počas chladenia opäť poukazuje na podchladenie vody, ktoré sa v tomto prípade javí byť ešte výraznejšie, čo môže byť spôsobené inou geometriou vzorky. Dôležitým výsledkom je ale AE aktivita, ktorá je pozorovaná takmer výlučne pri mrazení, teda tesne pod teplotou podchladenia. Počas iných fáz cyklovania pozorujeme len sporadickú AE aktivitu s nízkym počtom prekmitov za sekundu. Toto pozorovanie značí, že k výraznému poškodeniu vzorky skutočne dochádza počas fázy mrznutia. AE aktivita zároveň nesleduje žiadny trend v závislosti od počtu cyklov a jej intenzita je pomerne náhodná s maximom 40-180 prekmitov za sekundu v každom cykle.



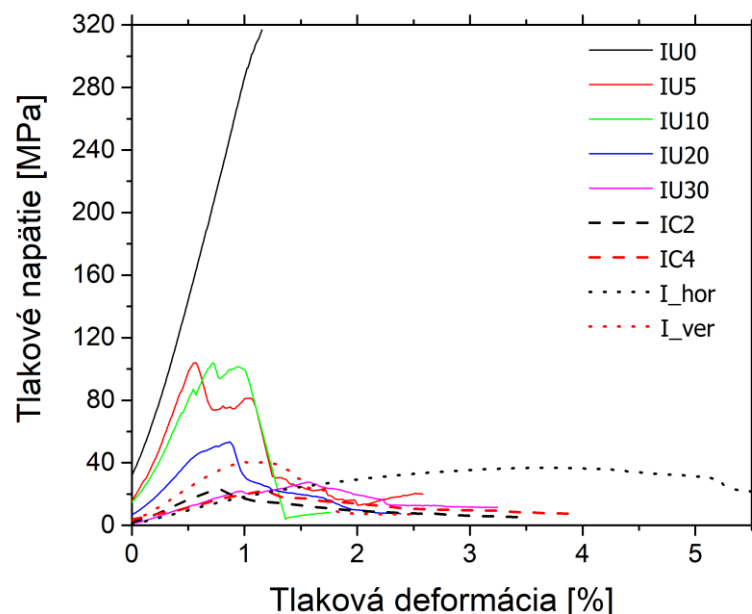
Obr. 30. Výsledky AE počas prvých 10 zmrazovacích cyklov pórovitej vzorky IU30.

4 Diskusia

Nami skúmané tradičné keramické materiály sú používané hlavne ako stavebné materiály, preto je pri nich dôležitá pevnosť a ostatné mechanické vlastnosti. Keramické materiály sú známe výbornou odolnosťou proti tlaku a slabou proti ťahu. Na Obr. 31 je zobrazené porovnanie všetkých illitových vzoriek skúmaných v tejto práci. Nami skúmané IU vzorky so stúpajúcou pórovitosťou strácali pevnosť, ale aj krehký lom. V práci [12] ukázali pokles pevnosti kaolínových pórovitých vzoriek. To poukazuje na rovnaké sa správanie oboch materiálov. Ďalšími skúmanými parametrami boli YM, kde vzorky vykazovali pokles hodnôt so stúpajúcou pórovitosťou a deformáciu po lom, ktorá mala naopak stúpajúcu tendenciu. Tieto výsledky taktiež súhlasia s prácou [12]. Ďalším dôležitým parametrom pórovitej keramiky je odolnosť voči mrazu. My sme testovali pórovité illitové vzorky pomocou TD, kde sa ukázalo, že k permanentnému predĺženiu vzorky, ktoré je spôsobené transformáciou z vody na ľad, dochádza od pórovitosti nad 30 obj.%, teda pre vzorky IU20 (46,7 obj.%) a IU30 (54,5 obj.%) už po prvom cykle. Naša práca a práca [26] ďalej poukázala na AE aktivitu počas zmrazovacej fázy cyklovania a ukázalo sa tak poškodzovanie mikroštruktúry. Toto poškodenie sa javí byť postupné a súhlasí s TD pozorovaniami. Výsledky DSC poukázali na nízku teplotu podchladenia pri mrznutí, a to približne -10°C . Presná teplota podchladenia nesúvisela s pórovitosťou vzoriek, čo nie je v zhode s teóriou. Spôsobené to môže byť všeobecnou nehomogenitou keramických vzoriek, kde tieto vzorky obsahujú množstvo nukleačných centier a k overeniu takejto závislosti by bolo potrebné vykonať väčší počet testov kvôli lepšej štatistike.

Pri testoch na textúrovaných vzorkách illitu a kaolínu v tlaku sme zaznamenali nižšiu pevnosť v horizontálnom aj vertikálnom usporiadaní v porovnaní s „čistým“ illitom IU0, no zároveň niekoľkonásobne vyššiu deformáciu pred zlomom pri horizontálnom usporiadaní vo vzorkách illitu aj kaolinitu. V práci [6] sledovali vývoj YM v závislosti od teploty, grafy s nameranými hodnotami z danej práce sme uviedli na Obr. 4 a 10. Z nich vyplýva, že pomer YM_{ver} a YM_{hor} bol pre kaolinit $\sim 11,5$ a illit $\sim 1,5$ po výpale na 1100°C . Naše merania ukázali pomer pre kaolinit ~ 6 a illit $\sim 2,7$. Výsledky sú teda rádovo porovnateľné, i keď vykazujú určité rozdiely, ktoré môžu byť spôsobené iným typom a rozsahom pórovitosti vzoriek. V práci [6] zároveň použili inú (dynamickú) metódu určovania YM. Autori taktiež v tomto článku skúmali

pomer súčiniteľov tepelnej vodivosti. Zistili, že teplo sa lepšie šíri vo vertikálnom smere pre kaolinit aj illit. V ešte nepublikovanej práci sa taktiež zistilo, že vzorky vo vertikálnom smere vykazujú aj vyššiu elektrickú vodivosť.



Obr. 31. Porovnanie deformačných kriviek všetkých typov illitových vzoriek.

Keramické materiály s popolčekom sa javia ako dobrý prostriedok zbavovania sa odpadových látok vytvorených počas spaľovania ropnej bridlice alebo iných organických palív. Popolček vytvára v materiáli veľmi jemnú a rovnomernú pórovitosť. Taktiež je výhodná recyklácia už vypálenej poškodenej keramiky prítomnej vo forme grogu vo vzorkách IC2. Je známe že pórovité látky ako polystyrén a minerálna vata majú nízke hodnoty tepelnej vodivosti. Preskúmanie tepelnej a taktiež elektrickej vodivosti týchto materiálov v závislosti od zloženia, textúry a pórovitosti môže byť predmetom ďalšieho štúdia.

5 Záver

Cieľom práce bolo štúdium illitových a kaolínových keramických materiálov s rôznou pórovitosťou, zložením a textúrou. Na vyrobených vzorkách boli prevedené deformačné testy s AE a DIC analýzou, ktoré sa zároveň ukázali byť efektívnymi doplnkovými metódami na sledovanie deformačných procesov v keramických materiáloch. Pórovitosť a textúra boli tiež skúmané pomocou SEM. Pórovité vzorky boli ďalej podrobené testom odolnosti voči mrazu, kde poškodenie bolo skúmané za pomoci AE a termických analýz.

Výsledky bakalárskej práce môžu byť zhrnuté v niekoľkých bodoch:

IU illitové vzorky s rôznou pórovitosťou:

- Vzorky IU vykazovali nehomogénnu pórovitosťou. So vzrastajúcim podielom uhlia sa zväčšovali póry vo vzorkách a aj ich objem (v obj.%): 19,7 (IU5), 29,7 (IU10), 46,7 (IU20) a 54,5 (IU30).
- IU vzorky poukázali na drastický pokles pevnosti a YM oproti čistému illitu bez dodatočnej pórovitosti (od ~30 GPa (IU0) po ~3 GPa (IU30)). Pevnosť vzoriek taktiež rapídne klesala (od ~300 MPa (IU0) po ~30 MPa (IU30)) so zvyšujúcou sa pórovitosťou. Pri vzorkách so zanedbateľnou (IU0) alebo nízkou pórovitosťou do 30 obj. % (IU5 a IU10) pozorujeme krehký lom. Pri vzorkách IU20 a IU30 už krehký lom nepozorujeme, vzorky sa počas deformácie začínajú drobiť. Deformácia pred lomom sa zvyšuje (~od 0,5% (IU5) po ~1,5% (IU30)) so zvyšujúcou sa pórovitosťou. Tento trend nasledujú len vzorky IU0, kde deformácia po lom je asi 1%, podobne ako pri vzorkách IU20.
- IU vzorky vykazovali silnú AE počas deformácie. AE sa objavila už v kvázi-lineárnej časti deformácie, čo značí, že pri IU vzorkách nemôžeme hovoriť o skutočnej elastickej deformácii.
- DIC analýza na IU vzorkách potvrdila prechod od krehkého lomu k drobeniu vzoriek s rastúcou pórovitosťou a tvorenie zón spôsobené rozdrobením vzoriek IU20 a IU30.

Textúrované vzorky illitu (I) a kaolínu (K):

- Pri textúrovaných vzorkách bola pomocou SEM pozorovaná textúra na vyleštenom povrchu spôsobená vrstvením počas výrobného procesu.

- Textúrované vzorky testované v horizontálnej a vertikálnej orientácii mali výrazne nižšiu pevnosť ($I_{\text{ver}} \sim 42$, $I_{\text{hor}} \sim 38$, $K_{\text{ver}} \sim 35$, $K_{\text{hor}} \sim 28$ MPa) a YM ($I_{\text{ver}} \sim 5$, $I_{\text{hor}} \sim 1,8$, $K_{\text{ver}} \sim 5$, $K_{\text{hor}} \sim 0,9$ GPa) oproti čistému illitu IU0. Pri vertikálnom usporiadaní bola u oboch materiálov nízka deformácia pred lomom ($I_{\text{ver}} \sim 1,1\%$, $K_{\text{ver}} \sim 0,8\%$) a pozorovali sme krehký lom. Pre horizontálne usporiadanie bola deformácia pred lomom kaolinitu aj illitu vyššia ($I_{\text{hor}} \sim 3,5\%$, $K_{\text{hor}} \sim 5\%$) a krehký lom sa zmenil na postupné odpevňovanie.
- Textúrované vzorky nevykazovali takmer žiadnu AE na začiatku deformačných testov. AE sa objavila až tesne pred lomom, v porovnaní so vzorkami AE bola ale menej intenzívna.
- DIC analýza potvrdila výsledky AE a deformačných testov. Ukázalo sa, že pri vertikálnej orientácii dochádza v oboch materiáloch ku krehkému lomu, kým pri horizontálnej orientácii sa vzorky drobia.

IC vzorky s popolčekom:

- IC vzorky s popolčekom vykazovali jemnejšiu pórovitosť oproti IU vzorkám. Pórovitosť bola taktiež viac homogénna.
- IC vzorky (IC2 aj IC4) vykazovali veľmi podobné vlastnosti. Aj vzhľadom na svoju vysokú pórovitosť mali relatívne nízku pevnosť (~ 20 MPa) a YM (3 GPa) podobne ako IU vzorky. Taktiež sme pozorovali postupné odpevňovanie. Deformácia pred maximom dosahovala hodnotu $\sim 1\%$.
- IC vzorky produkovali silnú AE vzhľadom na veľké množstvo pórov vo vzorke. Najvyššiu AE aktivitu sme pozorovali v okolí lomu. AE je prítomná rovnako ako v prípade IU vzoriek (a na rozdiel od textúrovaných vzoriek) už v kvázi-elastickej časti deformácie.
- DIC výsledky potvrdili odpevňovanie vzoriek kvôli ich drobeniu, podobne ako vzorky IU30, I_{hor} a K_{hor} .

Zmrazovacie cykly pórovitých illitových vzoriek IU saturovaných vodou:

- Permanentné zväčšenie („rozťahnutie“) už po prvom zmrazovacom cykle bolo pozorované v prípade vzoriek IU20 a IU30. Tento výsledok zároveň naznačuje poškodzovanie vzorky pri zamrzaní.
- DSC výsledky ukázali, že voda je pri zamrzaní podchladená ($\sim -10^\circ\text{C}$) v prípade všetkých vzoriek. K topeniu naopak dochádza pri 0°C a rozmrazovací proces trvá dlhšie so zvyšujúcou sa pórovitosťou.

- Pomocou AE sme pozorovali prvých 10 cyklov pri mrazení vzorky IU30. Z prítomnosti AE signálov sa ukázalo, že k najvýraznejšiemu poškodeniu dochádza počas zmrazovania a tento proces sa opakuje v každom cykle.

6 Bibliografia

- [1] **S. Ferrari, et al.** *The use of illitic clays in the production of stoneware tile ceramics.* Applied Clay Science, 32, 2006. s. 73-81.
- [2] **A. Harabi, et al.** *A new and economic approach to fabricate resistant porous membranesupports using kaolin and CaCO₃.* Journal of the European Ceramic Society, 34, 2014. s. 1329-1340.
- [3] **A. Trník, et al.** *Use of fly ash in ceramic tiles: elastic properties during firing.* Journal of the Ceramic Society of Japan, 11, 2013. s. 925-929.
- [4] **J. K. Mitchel, et al.** *Fundamentals od soil behavior.* New Jersey: John Wiley and Sons, Inc., 2005.
- [5] **P. Pytlík, et al.** *Stavební keramika - technologie, vlastnosti a využití.* Brno: Akademické nakladatelství CERM, s.r.o, 2002.
- [6] **D. Antal, et al.** *The influence of texture on elastic and thermophysical properties of kaolin- and illite-based ceramic bodies.* Ceramics International, 43, 2017. s. 2730-2736.
- [7] **Hudson Institute of Mineralogy.** [Online] [Dátum: 4. Marec 2018.] <https://www.mindat.org/min-2156.html>.
- [8] **Coastel and Marine Geology Program.** [Online] [Dátum: 14. Apríl 2018.] <https://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/html/docs/clays/kaogr.htm>.
- [9] **A. Aydın, et al.** *The change of phase composition in kaolinite- and illite-rich clay-based ceramic bodies.* Applied Clay Science, 24, 2004. s. 257-269.
- [10] **I. Štubňa, et al.** *Mechanical Properties of Kaolin-Base Ceramics During Firing.* In: *Advances in Ceramics.* InTech, 2011.
- [11] **I. Štubňa, et al.** *Relationship Between Mechanical Streght And Young's Modulus In Traditional Ceramics.* Materials and technology, 4, 2011. s. 275-378.
- [12] **J. Bourret, et al.** *Effect of the pore volume fraction on the thermal conductivity and mechanical properties of kaolin-based foams.* Journal of the European Ceramic Society, 33, 2013. s. 1487-1495.
- [13] **A.F. Gualtieri, et al.** *Structural characterization of the clay mineral illite-1m.* Journal of Applied Crysrallography, 41, 2008. s. 402-415.
- [14] **Hudson Institute of Mineralogy.** [Online] [Dátum: 12. Marec 2018.] <https://www.mindat.org/min-2011.html>.

- [15] **G.R. Grim, et al.** *The mica in argillaceous sediments.* American Mineralogist, 22, 1937. s. 813-829.
- [16] **J. Šrodoň, et al.** *Illite. Reviews in mineralogy.* Mineralogical Society of America, 13, 1984.
- [17] **Coastal and Marine Geology Program.** [Online] [Dátum: 14. Apríl 2018.] <https://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/html/docs/clays/illite.htm>.
- [18] **E. Herman, et al.** *Smectite to illite conversion rates: Effect of solution chemistry.* Clays and Clay Minerals, 29, 1981. s. 129-135.
- [19] **Huang, et al.** *The formation of illitic clays from kaolinite in KOH solution from 225°C to 350°C.* Clays and Clay Minerals, 41, 1993. s. 645-654.
- [20] **B.F. Bohor, et al.** *High-temperature phase development in illitic clays.* Oklahoma: In Clays and Minerals: Proceeding of the Twelfth National Conference on Clays and Clay Minerals, 1963. s. 233-246.
- [21] **T. Húlan.** *Štúdium fyzikálnych vlastností illitu ovplyvnených ohrevom.* Nitra, 2014.
- [22] **Smernica celoštátneho defektometrického strediska.** *Akustická emise - Metodické pokyny.* Brno, 1987.
- [23] **V. M. Baranov, et al.** *Akustikoemissionnyye pribory jadernoj energetiki.* Moskva: Atomizdat, 1980.
- [24] **J. Blaber, et al.** *Ncorr: Open-Source 2D Digital Image Correlation Matlab Software.* Experimental Mechanics, 2015. s. 1105–1122.
- [25] **T. Húlan, et al.** *Assessing the frost resistance of illite-based ceramics through the resonant frequency of free vibration and internal damping.* AIP Conference Proceedings, 1866, 2017, s. 040015.
- [26] **T. Húlan, et al.** *Acoustic emission during freeze-thaw cycling of illite-based ceramics.* Budapest: 1st Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Conference and 6th V4 (Joint Czech-Hungarian-Polish-Slovakia) Thermoanalytical Conference, 2017.